

P A T E N T COOPERATION T R E A T Y

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 18 June 2001 (18.06.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference MCI01P113A	
International application No. PCT/JP01/03139	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al	International filing date (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01) Priority date (day/month/year) 13 April 2000 (13.04.00)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
13 April 2000 (13.04.00)	2000-111646	JP	01 June 2001 (01.06.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

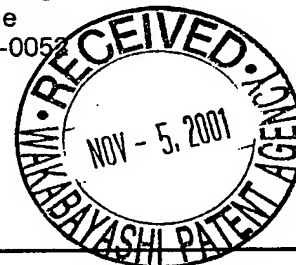
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 October 2001 (25.10.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference MCI01P113A			
International application No. PCT/JP01/03139	International filing date (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01)	Priority date (day/month/year) 13 April 2000 (13.04.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 October 2001 (25.10.01) under No. WO 01/79324

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月25日 (25.10.2001)

PCT

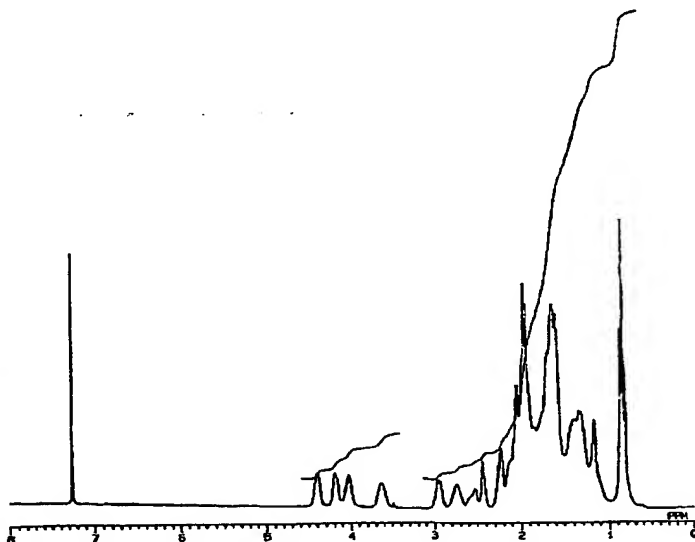
(10) 国際公開番号
WO 01/79324 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 61/06 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03139 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本喜博 (YAMAMOTO, Yoshihiro) [JP/JP]. 須永忠弘 (SUNAGA, Tadahiro) [JP/JP]. 濱田哲也 (HAMADA, Tetsuya) [JP/JP]. 池田圭一 (IKEDA, Keiichi) [JP/JP]. 柴原立子 (SHIBAHARA, Ritsuko) [JP/JP]. 井尾博文 (IO, Hirofumi) [JP/JP]. 落合貴志 (OCHIAI, Takashi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
(22) 国際出願日: 2001年4月12日 (12.04.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2000-111646 2000年4月13日 (13.04.2000) JP (74) 代理人: 金田暢之, 外(KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

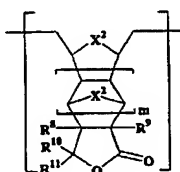
[続葉有]

(54) Title: HYDROGENATED RING-OPENING METATHESIS COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

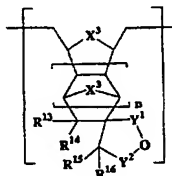
(54) 発明の名称: 開環メタセシス共重合体水素添加物およびその製造方法



(57) Abstract: A hydrogenated ring-opening metathesis polymer which comprises structural units [B] represented by the following general formula [3] and/or structural units [C] represented by the following general formula [4]. [R⁸ to R¹¹ and R¹³ to R¹⁶ each independently represents hydrogen or C₁₋₁₀, linear, branched, or cyclic alkyl; X² and X³ may be the same or different and each represents -O- or -CR¹²₂- (wherein R¹² represents hydrogen or C₁₋₁₀ linear or branched alkyl); one of Y¹ and Y² represents -(C=O)- and the other represents -CR¹⁸₂- (wherein R¹⁸ represents hydrogen or C₁₋₁₀ linear or branched alkyl); and m and n each is an integer of 0 to 3.]



[3]



[4]

[続葉有]

WO 01/79324 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

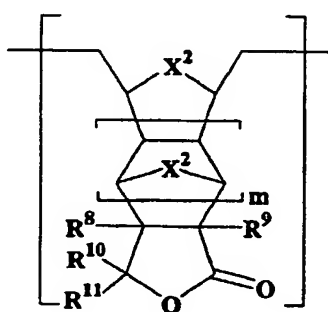
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

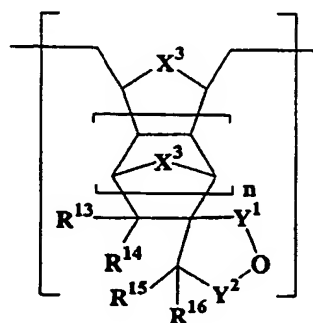
— 国際調査報告書

(57) 要約:

少なくとも下記一般式 [3] で表される構造単位 [B] および/または下記一般式 [4] で表される構造単位 [C] を含む開環メタセシス重合体水素添加物。



[3]



[4]

($R^8 \sim R^{11}$ 、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^2 、 X^3 は $-\text{O}-$ または $-\text{CR}^{12}_2-$ (R^{12} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(\text{C}=\text{O})-$ であり、他方は、 $-\text{CR}^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) である。 m 、 n は0または1～3の整数を表す。)

明 細 書

開環メタセシス共重合体水素添加物およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、新規な開環メタセシス重合体水素添加物に関し、更には、耐熱性、耐熱分解性、光透過性等に優れた紫外線や遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）を用いた半導体微細加工用フォトリソレジスト用ベースポリマーに適した開環メタセシス重合体水素添加物に関するものであり、かつこのような重合体水素添加物の製造方法に関するものである。

10

背景技術

近年、半導体集積回路は集積化が進んで大規模集積回路（LSI）や超大規模集積回路（VLSI）が実用化されており、また、これとともに、集積回路の最少パターンはサブミクロン領域に及び、今後更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望パターンの潜像を形成した後に、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。

15

このリソグラフィ技術において使用される露光光源としてg線（波長436nm）、i線（波長365nm）の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外線光、電子線（EB）、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザー（波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー）が露光光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。

20

25

より短波長である真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンパターンを形成するレジスト材料に用いられる重合体または共重合体としては、例えば、エステル部にアダマンタン骨格および酸により脱離する保護基を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体または共重合体（特開平4-3

9 6 6 5 号公報参照)、エステル部にノルボルナン骨格および酸により脱離する保護基を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体または共重合体(特開平5-257281号公報参照)、シクロヘキシルマレイミドの重合体または共重合体(特開平5-257285号公報参照)、セルロース骨格を主鎖に含み該主鎖が酸により開裂を起こす高分子化合物(特開平6-342212号公報参照)、およびポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールの誘導体(特開平7-333850号公報参照)等数多くの重合体および共重合体が提案されている。

しかしながら、耐ドライエッチング性、遠紫外線に対する透明性、レジスト溶剤に対する溶解性、現像液に対する濡れ性、シリコン等の基板への密着性および剥離剤に対する溶解性等レジスト材として用いられるのに必要な諸性質全てを満足し、しかも合成容易な重合体および共重合体は未だなく、更なる開発が求められている。

一方、脂肪族環状炭化水素を主鎖とし、酸により分解する官能基を有する環状骨格を有する高分子化合物からなるフォトレジスト組成物(WO 97/33198号、特開平09-230595号、特開平09-244247号、特開平10-254139号)に見られる様な環状高分子は、耐ドライエッチング性が優れ、遠紫外線に対する透明性に優れているが、高濃度でのレジスト溶剤に対する溶解性、現像液に対する濡れ性、およびシリコン基板への密着性が悪い等の課題があった。

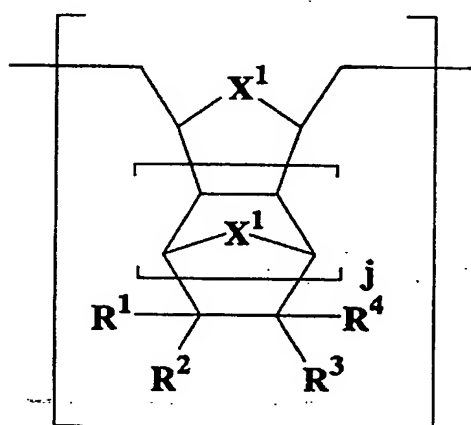
発明の開示

本発明は、レジスト材用のベースポリマーとして用いられるのに必要な上記の諸性能、詳細には、紫外線や遠紫外線(エキシマレーザー等を含む)を用いた半導体微細加工用として、光透過性等に優れ、高感度で高解像度を有し、かつアルカリ現像液に対して親和性が高く、良好なパターンが得られるポジ型フォトレジスト組成物レジスト材用のベースポリマーとして用いられるのに必要な諸性能全てを満足し、しかも狭い分子量分布を有する開環メタセシス重合体水素添加物を提供し、かつこのような重合体水素添加物の製造方法を提供することを目的とす

るものである。

- 本発明者らは上記問題点を解決するため種々検討し、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体水素添加物が、優れた光学特性、電気特性、高剛性、耐熱性、基板密着性および耐候性を有するレジスト材用のベースポリマーとして利用できる可能性を鋭意検討したところ、ある特定の構造単位、即ち、脂肪族環状化合物を主鎖とし、かつ、その環状構造の一部に酸素原子を含有する構造単位を有する新規な開環メタセシス重合体水素添加物がこれらレジスト材としての諸性能を満足することを見だし、本発明を完成するに至った。

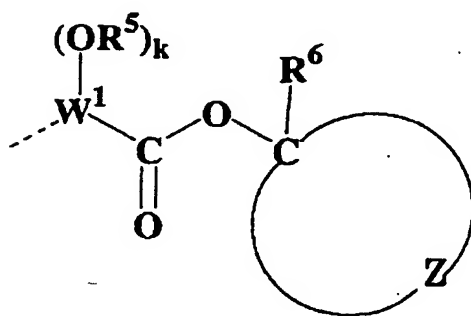
即ち、本発明は、下記一般式〔1〕



〔1〕

10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、下記一般式〔2〕



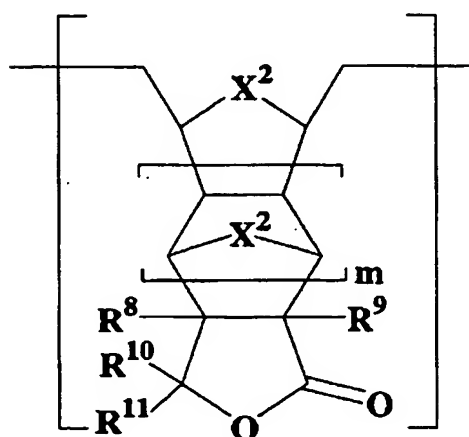
〔2〕

- (式中、鎖線は結合手を示す。 R^5 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル

15

- 基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。W¹は単結合または炭素数1～10のk+2価の炭化水素基を示す。Zは炭素数2～15の2価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。kは0または1である。)で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、X¹は—O—または—CR⁷₂—(R⁷は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。jは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[A]を所望により含み、

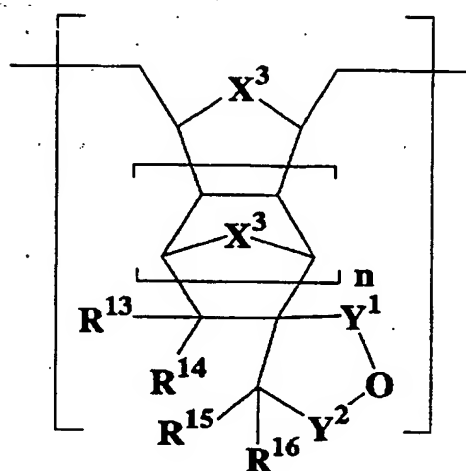
かつ、下記一般式[3]



[3]

- 20 (式中、R⁸～R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、X²は—O—または—CR¹²₂—(R

^{1,2}は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 m は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[B]および/または下記一般式[4]



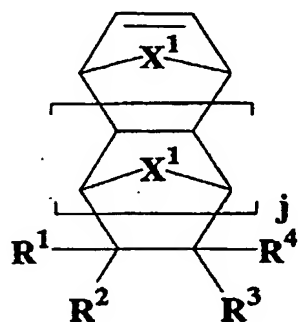
[4]

- 5 (式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^3 は $-O-$ または $-CR^{17}_2-$ (R^{17} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(C=O)-$ であり、他方は、 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 n は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[C]を少なくとも含み、
- 10

かつ、一般式[1]で表される構造単位[A]の X^1 、一般式[3]で表される構造単位[B]の X^2 、および一般式[4]で表される構造単位[C]の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、

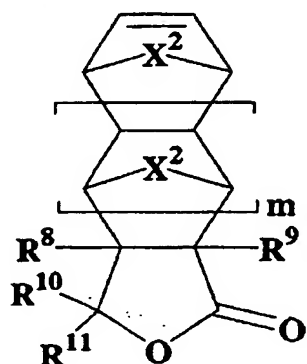
- 15 その構成モル比[A] / ([B] および [C]) が0 / 100～99 / 1であり、かつ重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn)が1.0～2.0である開環メタセシス重合体水素添加物である。

さらに本発明は、下記一般式[9]



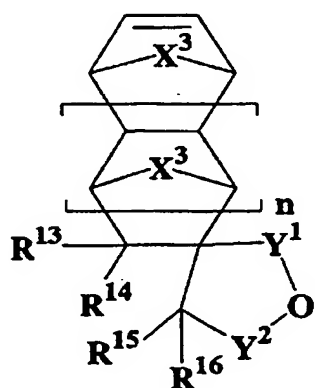
[9]

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、および j は前記定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を所望により用い、下記一般式 [10]



[10]

- 5 (式中、 $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、および m は前記定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体および／または下記一般式 [11]



[11]

- (式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 および n は前記定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を少なくとも用い、かつ一般式 [9] の X^1 、一般式 [10] の X^2 、および一般式 [11] の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、

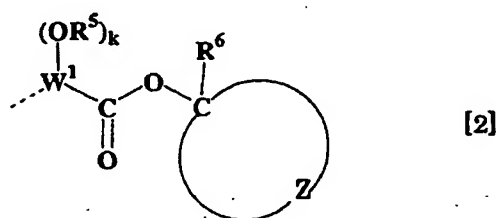
これらを開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする、請求項1記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法である。

5 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(270MHz、溶媒は重水素化クロロホルム)を示す。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の一般式[1]において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも一つが一般式[2]



(式中、鎖線は結合手を示す。 R^5 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^6 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。 W^1 は単結合または炭素数1～10の $k+2$ 価の炭化水素基を示す。 Z は炭素数2～15の2価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。 k は0または1である。)で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基である。

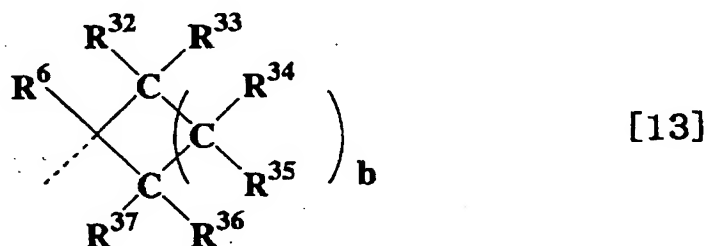
20 R^5 において、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、および1-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル、

25 1-エトキシエチル、1- $tert$ -ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキ

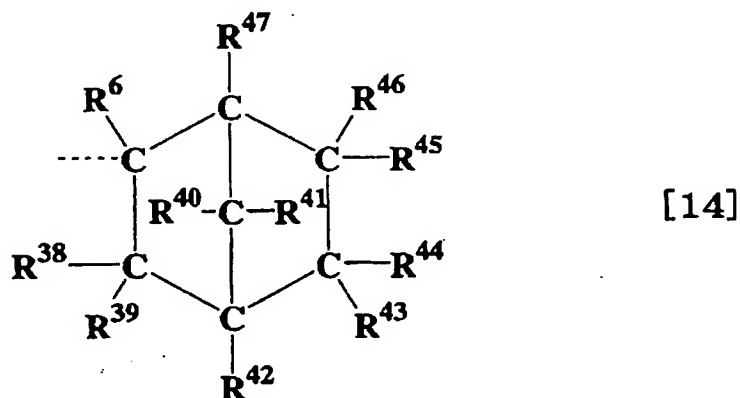
- シエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イル等が挙げられ、炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばフォルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。
- 5 これら R^5 のうち、炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2~7の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、および炭素数2~7の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロフラン-2-イルおよびアセチルが好ましい。
- 10 R^6 において、炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ノルボルニル、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-メチルノルボルニルおよび
- 15 1-エチルノルボルニル等が挙げられ、これらのうち、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、1-エチルシクロペンチルおよび1-エチルシクロヘキシルが好ましい。
- W^1 において、炭素数1~10の $k+2$ 価の炭化水素基としては、 k が0の場合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状の2価の炭化水素基であり、例
- 20 えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、1-エチルエチレン、2-エチルエチレン、1, 1-ジメチルエチレン、1, 2-ジメチルエチレン、2, 2-ジメチルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、トリメチレン、1-
- 25 メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、3-メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1-シクロペンチレン、1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 1-シクロヘキシレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、および1, 4-シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1-メチルエ

チレン、2-メチルエチレン、トリメチレン、および2-メチルトリメチレンが好ましい。kが1の場合、例えば上記kが0の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子1個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましいW¹は単結合である。

- 5 Zは炭素数2～15の2価の炭化水素基であって、かつ結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する炭化水素基である。例えば、下記一般式[13]



- (式中、鎖線は結合手を示す。R⁶は前記定義どおり。R³²～R³⁷はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基である。bは0または1～6の整数であり、bが2～6の場合、複数のR³⁴およびR³⁵はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)で表される1-アルキルシクロアルキル基、下記一般式[14]



- (式中、鎖線は結合手を示す。R⁶は前記定義どおり。R³⁸～R⁴⁷はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基である。)で表される2-アルキルノルボルニル基、および2-メチル-2-アダマンチルおよび2-エチル-2-アダマンチル等の2-アルキル-2-アダマンチル

ル基が挙げられる。一般式 [13] の具体例としては、1-メチルシクロプロピル、1-メチルシクロブチル、1-エチルシクロブチル、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-is
5 ープロピルシクロペンチル、1-tert-ブチルシクロペンチル、1-シクロペンチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-ノルボル
ニルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、
1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘプ
チル、1-エチルシクロヘプチル、1-メチルシクロオクチル、および1-メチ
10 ルシクロノニル等が挙げられ、これらのうち、1-メチルシクロペンチル、1-
エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-is
ープロピルシクロペンチル、1-tert-ブチルシクロペンチル、1-シクロペンチル
シクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、および1-ノルボルニル
シクロペンチル等の化学式 [15]



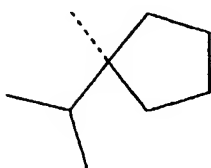
[15-1]



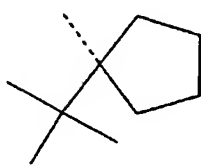
[15-2]



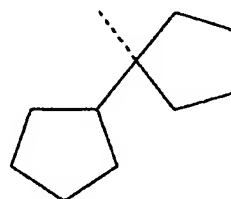
[15-3]



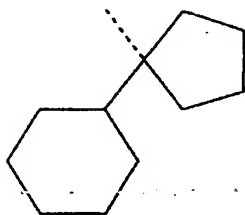
[15-4]



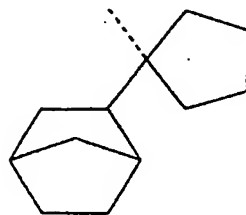
[15-5]



[15-6]

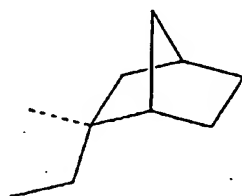


[15-7]

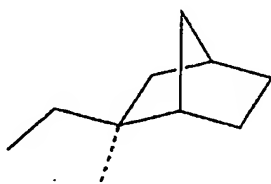


[15-8]

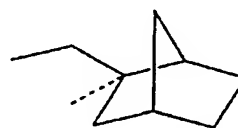
で表される1-アルキルシクロペンチルが好ましく、より好ましくは1-メチルシクロペンチル [15-1] および1-エチルシクロペンチル [15-2] である。一般式 [14] の具体例としては、化学式 [16]



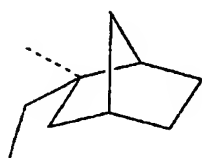
[16-1]



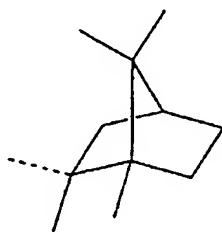
[16-2]



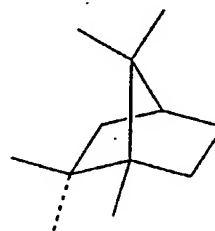
[16-3]



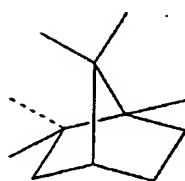
[16-4]



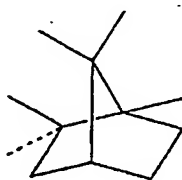
[16-5]



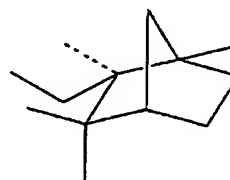
[16-6]



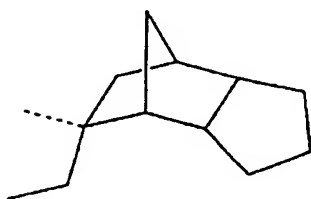
[16-7]



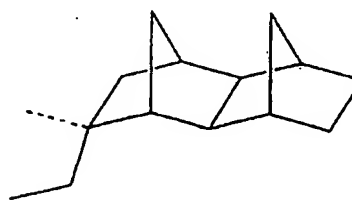
[16-8]



[16-9]



[16-10]



[16-11]

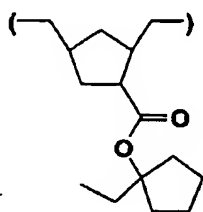
等の2-アルキルノルボルニル基が挙げられ、これらのうち、[16-1]、[16-2]、[16-3] および [16-4] が好ましい。

- R¹~R⁴のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数1~20のフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2~20
- 5 のメトキシメチル、メトキシエチル、tert-ブトキシメチル、tert-ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2~20のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6~20のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素
- 10 数1~20のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6~20のトシルオキシ等のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2~20のメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状ま
- 15 たは環状のアルコキシカルボニル基、炭素数3~20のメトキシカルボニルメチル、2-(メトキシカルボニル)エチル、1-(メトキシカルボニル)エチル、エトキシカルボニルメチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、n-プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n-ブトキシカルボニルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキ
- 20 ル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニ
- 25

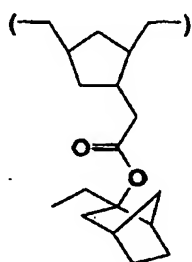
- ル基、および炭素数 3 ～ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニルアルキル基である。

- 5 X^1 は $-O-$ または $-CR^7_2-$ (R^7 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、 j が 1 ～ 3 の場合、 X^1 は同一でも異なってもよい。 R^7 としては水素原子、または炭素数 1 ～ 10 のメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチルまたは $tert$ -ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。
- 10 X^1 として、好ましくは $-O-$ または $-CH_2-$ であり、より好ましくはすべての X^1 が $-O-$ または $-CH_2-$ の何れかである。 j として好ましくは、0 または 1 である。

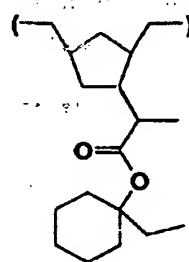
すなわち、一般式 [1] の具体例としては、化学式 [1.7]



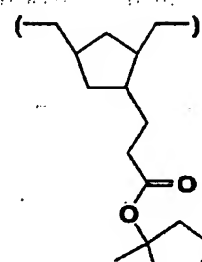
[17-1-1]



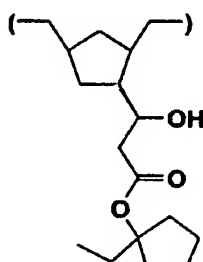
[17-1-2]



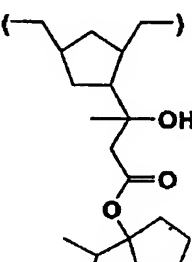
[17-1-3]



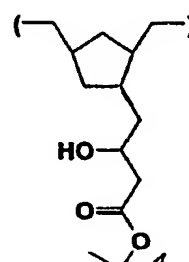
[17-1-4]



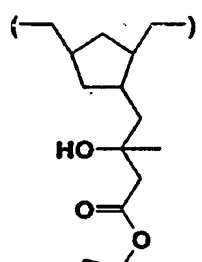
[17-1-5]



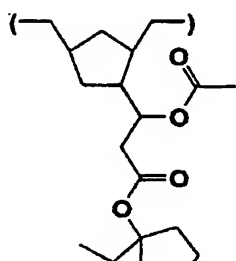
[17-1-6]



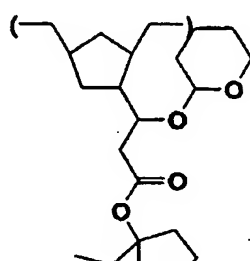
[17-1-7]



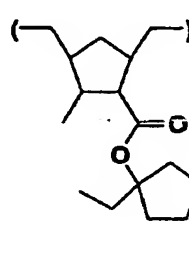
[17-1-8]



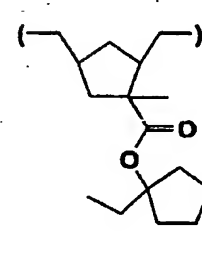
[17-1-9]



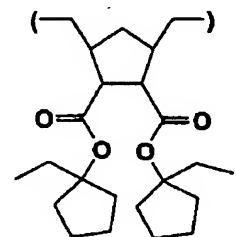
[17-1-10]



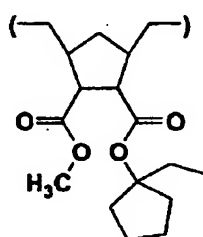
[17-1-11]



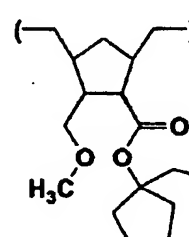
[17-1-12]



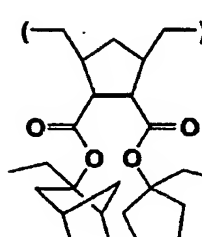
[17-1-13]



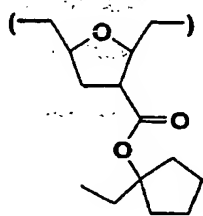
[17-1-14]



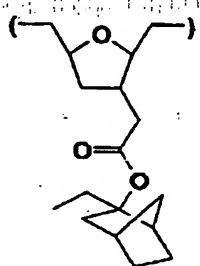
[17-1-15]



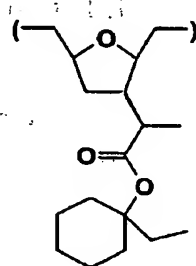
[17-1-16]



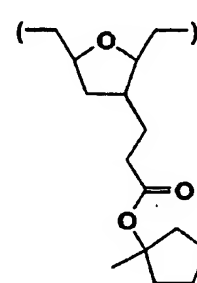
[17-2-1]



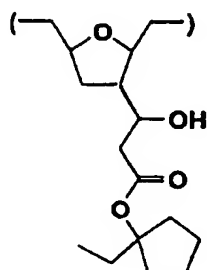
[17-2-2]



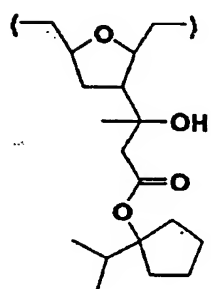
[17-2-3]



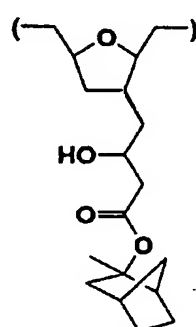
[17-2-4]



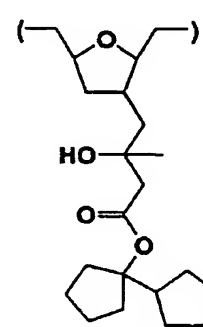
[17-2-5]



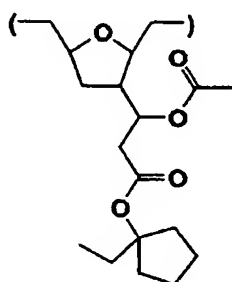
[17-2-6]



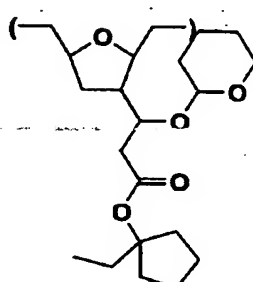
[17-2-7]



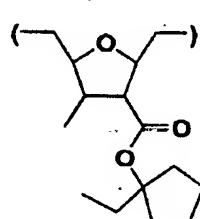
[17-2-8]



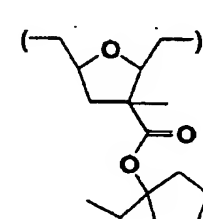
[17-2-9]



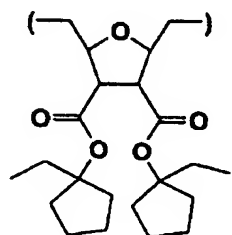
[17-2-10]



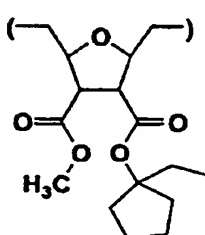
[17-2-11]



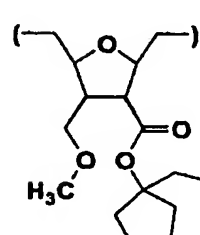
[17-2-12]



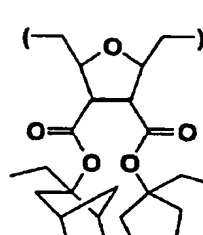
[17-2-13]



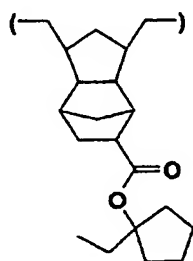
[17-2-14]



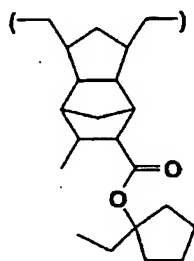
[17-2-15]



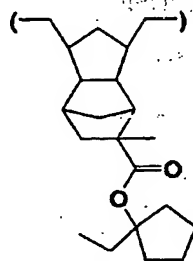
[17-2-16]



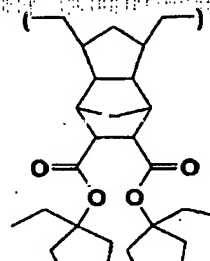
[17-3-1]



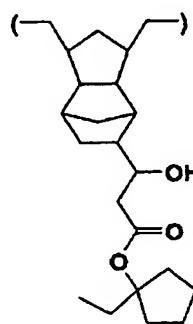
[17-3-2]



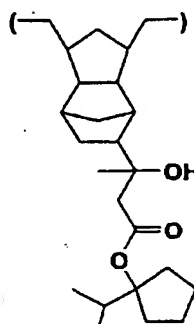
[17-3-3]



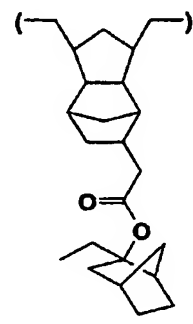
[17-3-4]



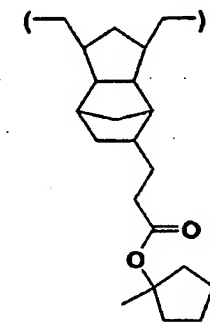
[17-3-5]



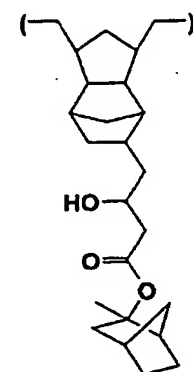
[17-3-6]



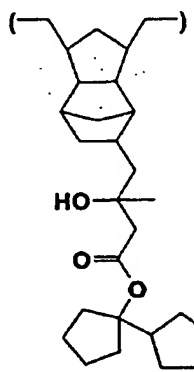
[17-3-7]



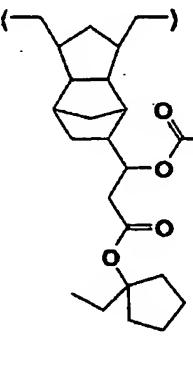
[17-3-8]



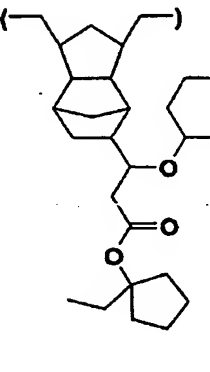
[17-3-9]



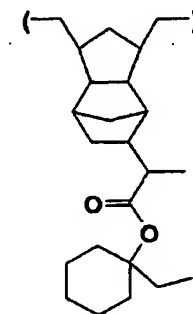
[17-3-10]



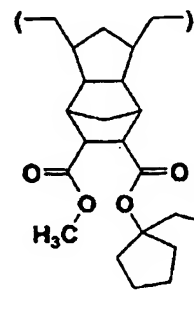
[17-3-11]



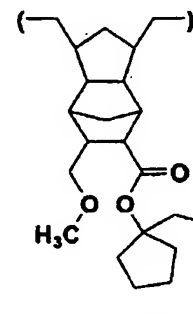
[17-3-12]



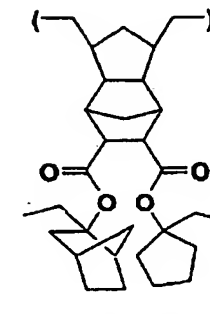
[17-3-13]



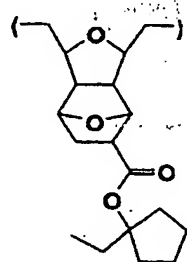
[17-3-14]



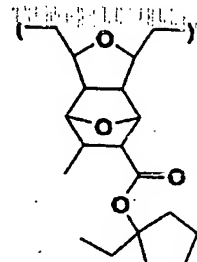
[17-3-15]



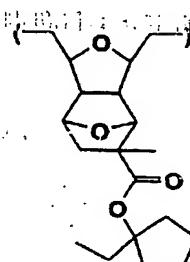
[17-3-16]



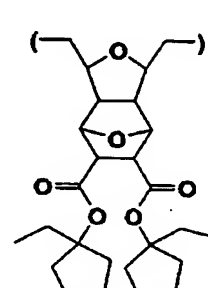
[17-4-1]



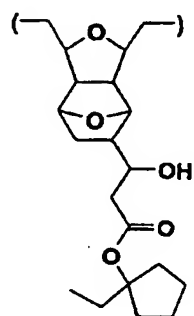
[17-4-2]



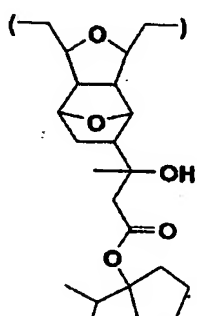
[17-4-3]



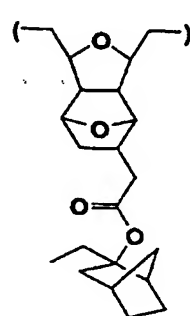
[17-4-4]



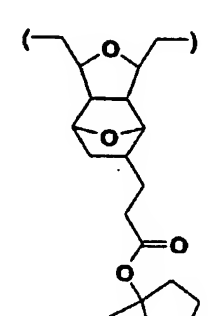
[17-4-5]



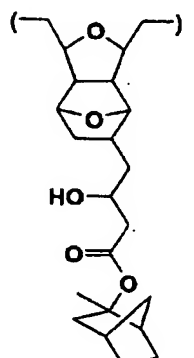
[17-4-6]



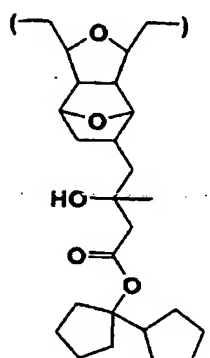
[17-4-7]



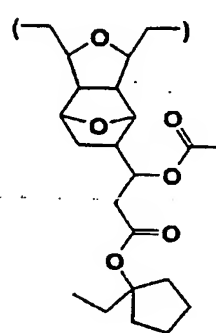
[17-4-8]



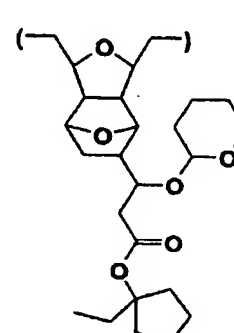
[17-4-9]



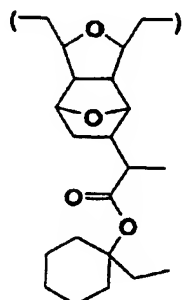
[17-4-10]



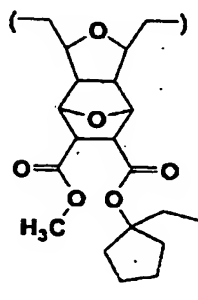
[17-4-11]



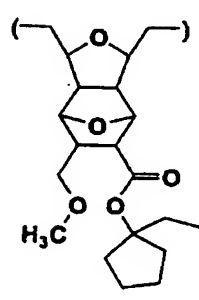
[17-4-12]



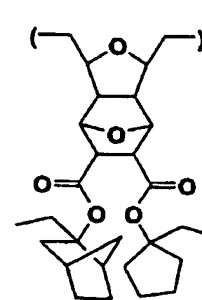
[17-4-13]



[17-4-14]



[17-4-15]

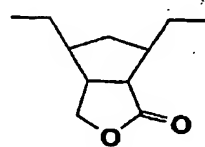


[17-4-16]

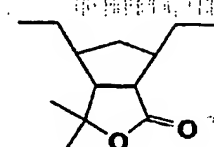
等で表される構造単位 [A] が挙げられる。

- また、一般式 [3] において、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^2 は $-O-$ または $-CR^{12}_2-$ (R^{12} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキルを表す) であり、 m が 1 ~ 3 の場合、 X^2 は同一でも異なってもよい。 R^{12} としては水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは *tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^2 として、好ましくは $-O-$ または $-CH_2-$ であり、
5
10
より好ましくはすべての X^2 が $-O-$ または $-CH_2-$ の何れかである。 m として好ましくは、0 または 1 である。

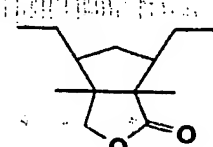
すなわち、一般式 [3] の具体例としては、化学式 [18]



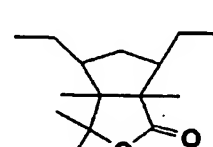
[18-1]



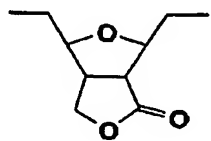
[18-2]



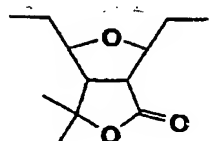
[18-3]



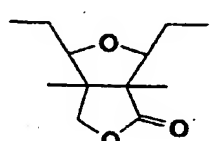
[18-4]



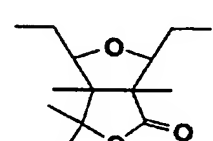
[18-5]



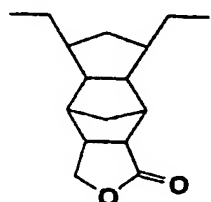
[18-6]



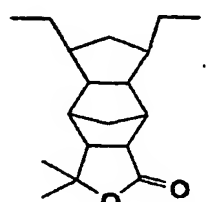
[18-7]



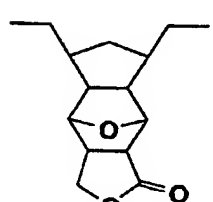
[18-8]



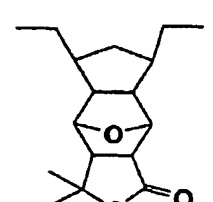
[18-9]



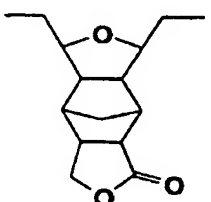
[18-10]



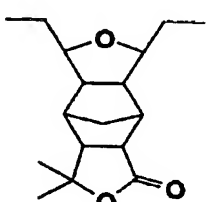
[18-11]



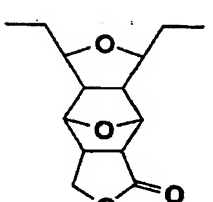
[18-12]



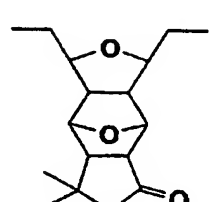
[18-13]



[18-14]



[18-15]



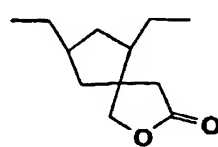
[18-16]

等で表される構造単位 [B] が挙げられる。

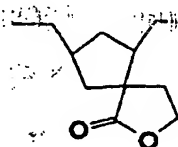
また、一般式 [4] において、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数 1 ～ 10 のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^3 は $-O-$ または $-CR^{17}_2$ 、 $- (R^{17}$ は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルキルを表す) であり、 n が 1 ～ 3 の場合、 X^3 は同一でも異なってもよい。 R^{17} として

- は水素原子、または炭素数1～10のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは*tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^3 として、好ましくは $-O-$ または $-CH_2-$ であり、より好ましくはすべての X^3 が $-O-$ または $-CH_2-$ の何れかである。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(C=O)-$ であり、他方は、 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 R^{18} としては水素原子、または炭素数1～10のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは*tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 Y^1 および Y^2 として、好ましくは一方が $-(C=O)-$ であり、他方が $-CH_2-$ である。 n として好ましくは、0または1である。

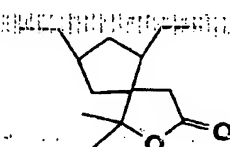
すなわち、一般式〔4〕の具体例としては、化学式〔19〕



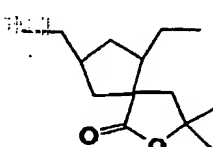
[19-1]



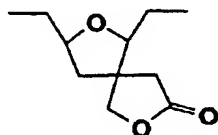
[19-2]



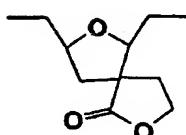
[19-3]



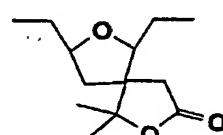
[19-4]



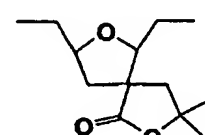
[19-5]



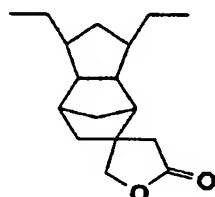
[19-6]



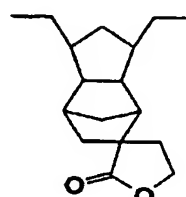
[19-7]



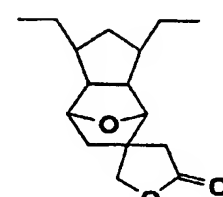
[19-8]



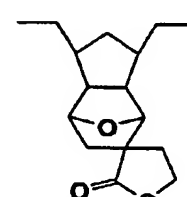
[19-9]



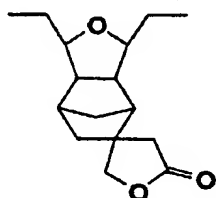
[19-10]



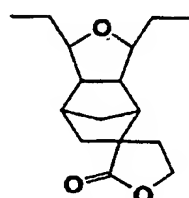
[19-11]



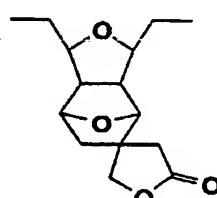
[19-12]



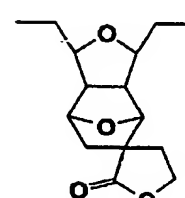
[19-13]



[19-14]



[19-15]



[19-16]

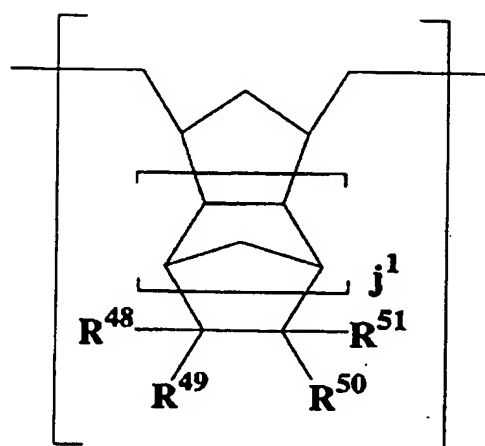
等で表される構造単位 [C] が挙げられる。

- 5 本発明における開環メタセシス重合体水素添加物は、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ である開環メタセシス重合体水素添加物であり、このように酸素原子が主鎖である脂肪族環状化合物中に存在することにより、シリコン基板のような被処理基板への密着性、アルカリ水溶液による現像時に濡れ張力の改善、レジスト剤のシリコンウエハに塗布する工程で使用されるケトン類、アルコール類等の極性有機溶媒に

- 対する溶解性をさらに向上させる効果があり、また、水に対する親和性も向上し、露光後のアルカリ水溶液等の剥離剤（または現像剤）に対する現像性も向上する。
- 好ましくは、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である開環メタセシス重合体水素添加物である。 X^1 、 X^2 および X^3 の全合計単位モル量に対する $-O-$ 単位のモル量は、0.01~0.99であり、好ましくは0.02~0.95であり、より好ましくは0.05~0.80であり、最も好ましくは0.10~0.70である。
- 10 本発明において、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕と一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕および／または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕のモル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）は0/100~99/1であり、好ましくは20/80~99/1である。少なくとも構造単位〔B〕および／または〔C〕がある一定量存在することが必須である。ここで、構造単位〔A〕は、一般式〔2〕
- 15 で表される環状アルキルの三級エステル基、即ち露光時に感光剤から発生する酸により分解してカルボン酸を生成する基を含んでおり、露光後、アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを作るために必要である。また、構造単位〔B〕および／または〔C〕は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を発現するのに必要である。これらのモル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）が20/80未
- 20 満であると、現像が不十分となる場合がある。また、99/1を超えると被処理基板との密着性が発現しない。より好ましくはモル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）が20/80~95/5であり、特に好ましくは25/75~90/10であり、最も好ましくは30/70~85/15である。これらの構造単位がこの範囲にあることは、レジスト組成を調製するのに好適であり、極性の高い感光剤と共に、
- 25 例えば、2-ヘプタノンなどの極性溶媒に溶解し、シリコン基板のような被処理基板に塗布するレジスト材として極めて重要である。すなわち、開環メタセシス重合体水素添加物が、レジスト組成物を調製する時に、極性溶媒に対する溶解度、または溶解速度を高めることで均一な平滑コーティング膜を形成することができる。

本発明の開環メタセシス重合体水素添加物においては構造単位[B]または[C]の少なくとも何れかが必須であり、構造単位[A]に加えて構造単位[B]および[C]から構成される3元共重合体でも構わないが、好ましくは構造単位[B]または[C]の一方のみから構成される2元共重合体である。

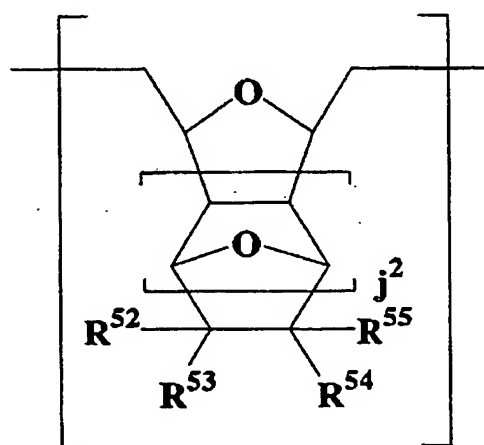
- 5 本発明の開環メタセシス重合体水素添加物は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量との比(M_w/M_n)が1.0~2.0の狭い分子量分布に制限される。分子量分布はレジスト材として用いた時の解像度に大きく影響し、狭い程高解像度のパターンを得ることができる。好ましくは1.0~1.8、より好ましくは1.0~1.6の範囲である。本発明の開環メタセシス重合体水素添加物の分子量は、
- 10 通常、数平均分子量 M_n が500~200,000である。好ましくは1,000~100,000であり、より好ましくは3,000~50,000である。なお、本明細書において記載する数平均分子量および重量平均分子量はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した。
- 15 また、これらの開環メタセシス重合体水素添加物は、構造単位[A]、[B]および/または[C]それぞれ1種類の構造単位から成るものでもよいが、それぞれの構造単位のいずれかがまたは全てが2種以上の構造単位から成るものでもよい。例えば、構造単位[A]が下記一般式[1-1]および[1-2]



[1-1]

- 20 (式中、 $R^{48} \sim R^{51}$ のうち少なくとも一つが、一般式[2]で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原

- 子、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルカルボニルオキシ基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルスルホニルオキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数 3～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、 j^1 は 0 または 1～3 の整数を表す。)

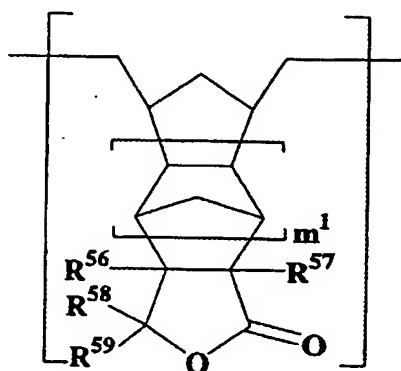


[1-2]

- (式中、 $R^{52} \sim R^{55}$ のうち少なくとも一つが、一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルカルボニルオキシ基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルスルホニルオキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、

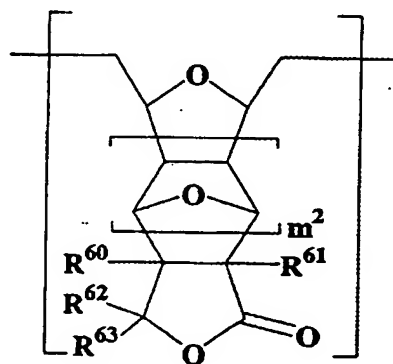
分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数 3 ～ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、 j^2 は 0 または 1 ～ 3 の整数を表す。）

で表される構造単位 [A-1] および [A-2] と、構造単位 [B] が下記一般式 [3-1] および [3-2]



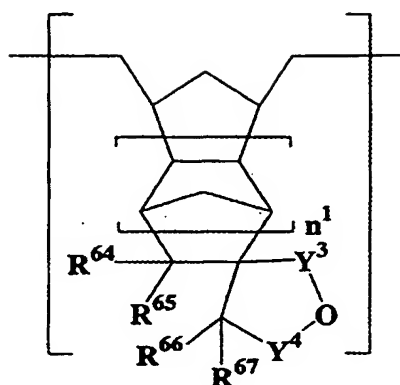
[3-1]

(式中、 $R^{56} \sim R^{59}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 m^1 は 0 または 1 ～ 3 の整数を表す。)



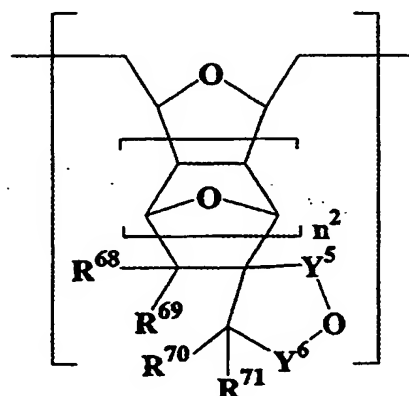
[3-2]

- 10 (式中、 $R^{60} \sim R^{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 m^2 は 0 または 1 ～ 3 の整数を表す。)
で表される構造単位 [B-1] および [B-2] および／または構造単位 [C] が下記一般式 [4-1] および [4-2]



[4-1]

(式中、 $R^{64} \sim R^{67}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 Y^3 および Y^4 は一方が $-(C=O)-$ であり他方は $-CH_2-$ であり、 n^1 は0または1～3の整数を表す。)



[4-2]

5

(式中、 $R^{68} \sim R^{71}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 Y^5 および Y^6 は一方が $-(C=O)-$ であり他方は $-CH_2-$ であり、 n^2 は0または1～3の整数を表す。)

で表される構造単位 [C-1] および [C-2] から成る開環メタセシス重合体
10 水素添加物である。

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位 [A] と [B] および/または [C] に加えて、一般式 [5] で表される構造単位 [D] を更に構造単位として有していることが、基盤密着性および現像液への親和性が更に向上するために好ましい。

15 本発明の一般式 [5] において、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうち少なくとも一つは、一般式

[6] (式中、鎖線は結合手を示す。 $R^{2,3}$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 W^2 は単結合または炭素数1～10の $q+2$ 価の炭化水素基を示す。 q は0または1である。)で表されるカルボン酸基を有する官能基である。

$R^{2,3}$ において、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、および1-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル、1-エトキシエチル、1-*tert*-ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イル等が挙げられ、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばフォルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。これら $R^{2,3}$ のうち、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～7の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、および炭素数2～7の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロフラン-2-イルおよびアセチルが好ましい。

W^2 において、炭素数1～10の $q+2$ 価の炭化水素基としては、 q が0の場合、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の2価の炭化水素基であり、例えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、1-エチルエチレン、2-エチルエチレン、1, 1-ジメチルエチレン、1, 2-ジメチルエチレン、2, 2-ジメチルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、トリメチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、3-メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1-シクロペンチレン、1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 1-シクロヘキシレン、1, 2-シク

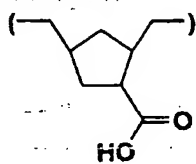
- ロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、および1, 4-シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、トリメチレン、および2-メチルトリメチレンが好ましい。kが1の場合、例えば上記kが0の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子1個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましいW²は単結合である。

- R¹⁹~R²²のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数1~20のフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2~20のメトキシメチル、メトキシエチル、tert-ブトキシメチル、tert-ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2~20のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6~20のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1~20のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホンオキシ基、炭素数6~20のトシルオキシ等のアリールスルホンオキシ基、炭素数2~20のメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、炭素数3~20のメトキシカルボニルメチル、2-(メトキシカルボニル)エチル、1-(メトキシカルボニル)エチル、エトキシカルボニルメチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、n-プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n-ブトキシカルボニル

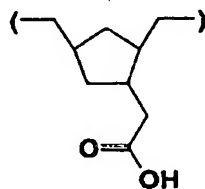
- ルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、および炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数3～10の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニルアルキル基である。

- X^4 は $-O-$ または $-CR^{2,3}_2-$ ($R^{2,3}$ は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、 p が1～3の場合、 X^4 は同一でも異なってもよい。 $R^{2,3}$ としては水素原子、または炭素数1～10のメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチルまたはtert-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^4 として、好ましくは $-O-$ または $-CH_2-$ であり、より好ましくはすべての X^4 が $-O-$ または $-CH_2-$ の何れかである。 p として好ましくは、0または1である。

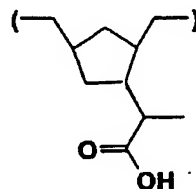
すなわち、一般式〔5〕の具体例としては、化学式〔20〕



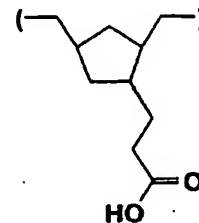
[20-1-1]



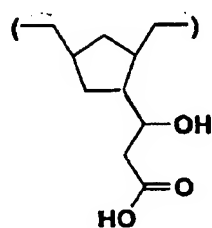
[20-1-2]



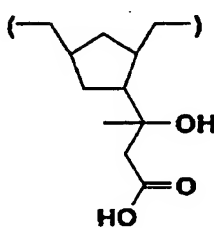
[20-1-3]



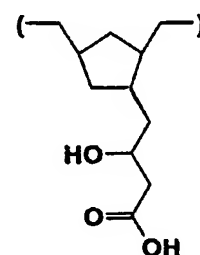
[20-1-4]



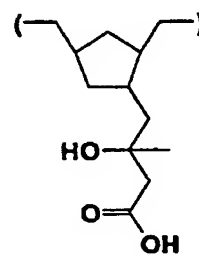
[20-1-5]



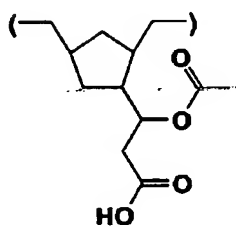
[20-1-6]



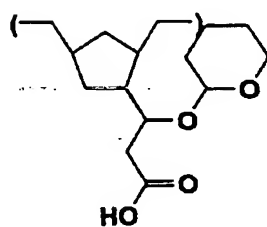
[20-1-7]



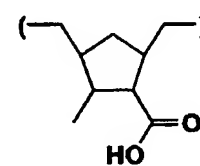
[20-1-8]



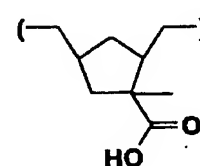
[20-1-9]



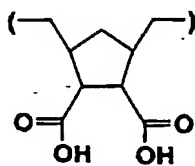
[20-1-10]



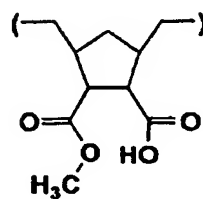
[20-1-11]



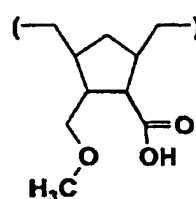
[20-1-12]



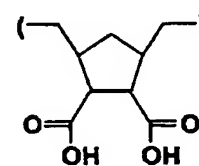
[20-1-13]



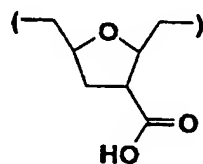
[20-1-14]



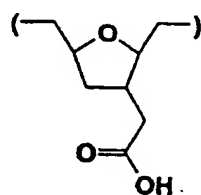
[20-1-15]



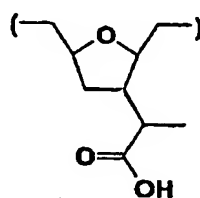
[20-1-16]



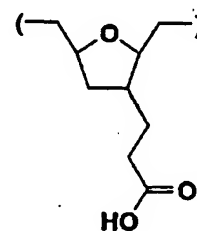
[20-2-1]



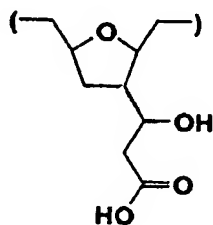
[20-2-2]



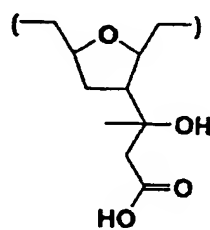
[20-2-3]



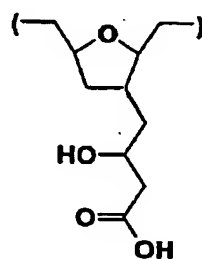
[20-2-4]



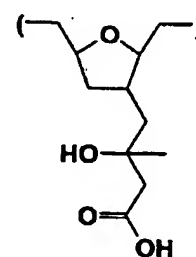
[20-2-5]



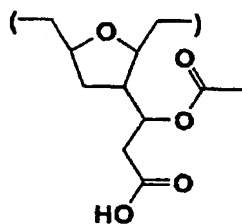
[20-2-6]



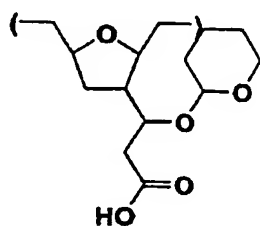
[20-2-7]



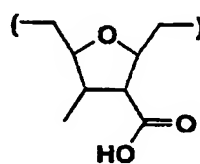
[20-2-8]



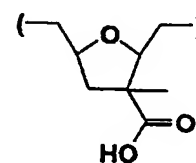
[20-2-9]



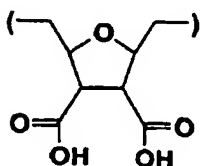
[20-2-10]



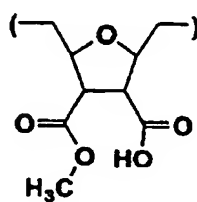
[20-2-11]



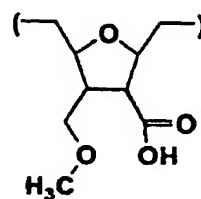
[20-2-12]



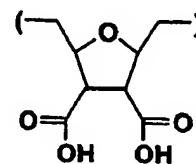
[20-2-13]



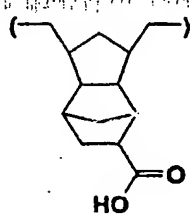
[20-2-14]



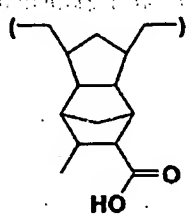
[20-2-15]



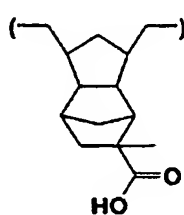
[20-2-16]



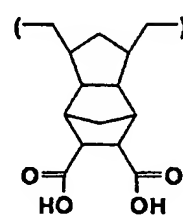
[20-3-1]



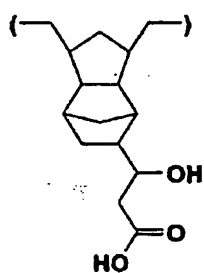
[20-3-2]



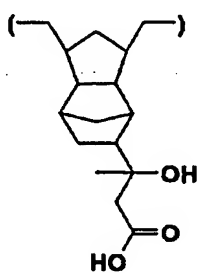
[20-3-3]



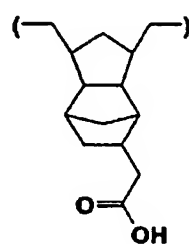
[20-3-4]



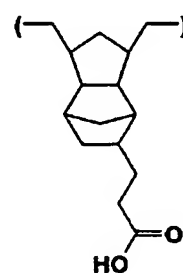
[20-3-5]



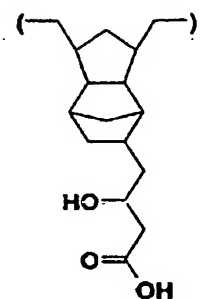
[20-3-6]



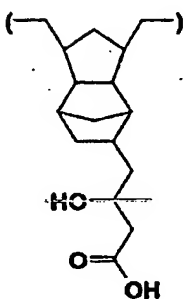
[20-3-7]



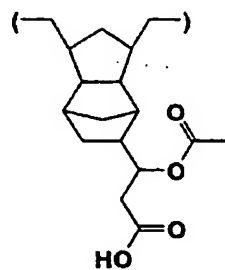
[20-3-8]



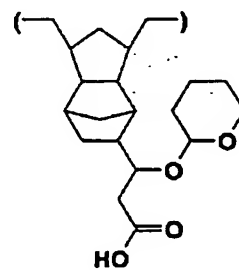
[20-3-9]



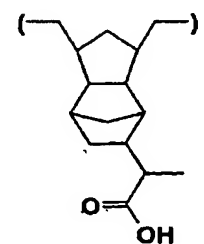
[20-3-10]



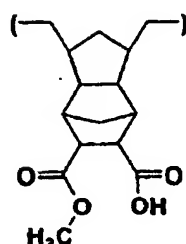
[20-3-11]



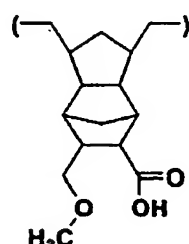
[20-3-12]



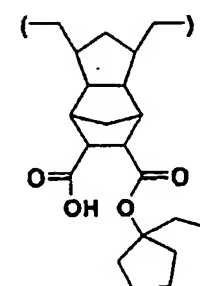
[20-3-13]



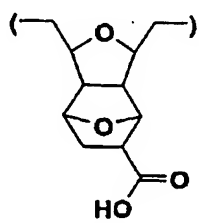
[20-3-14]



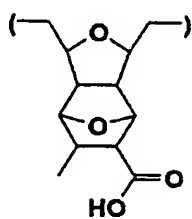
[20-3-15]



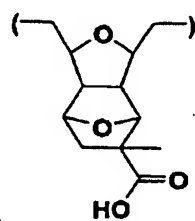
[20-3-16]



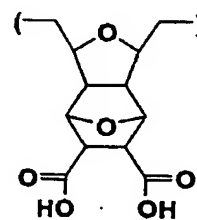
[20-4-1]



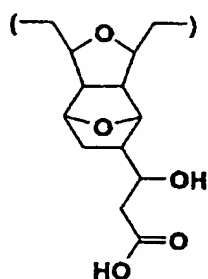
[20-4-2]



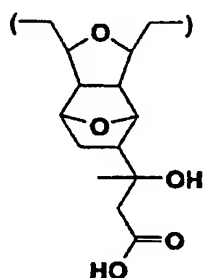
[20-4-3]



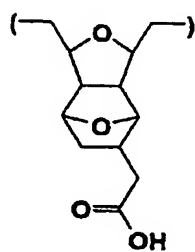
[20-4-4]



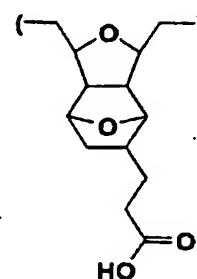
[20-4-5]



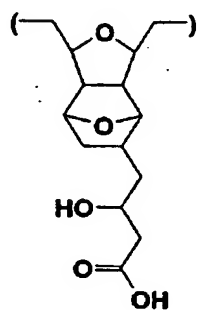
[20-4-6]



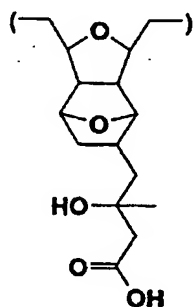
[20-4-7]



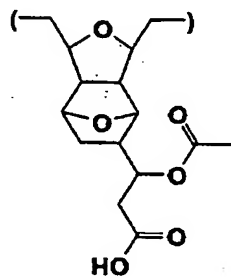
[20-4-8]



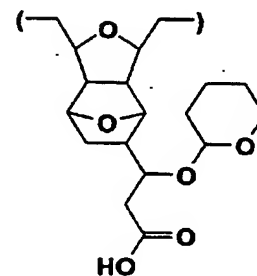
[20-4-9]



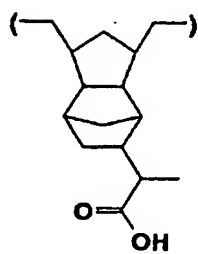
[20-4-10]



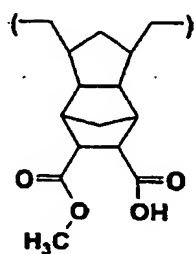
[20-4-11]



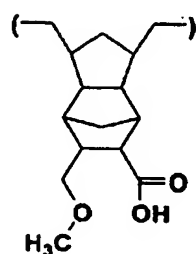
[20-4-12]



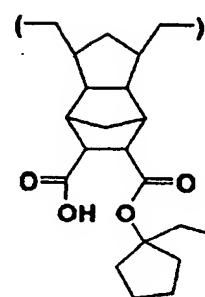
[20-4-13]



[20-4-14]



[20-4-15]



[20-4-16]

等で表される構造単位 [D] が挙げられる。

本発明における好ましい実施態様において、一般式〔１〕で表される構造単位〔Ａ〕、一般式〔３〕で表される構造単位〔Ｂ〕および一般式〔４〕で表される構造単位〔Ｃ〕に対する一般式〔５〕で表される構造単位〔Ｄ〕のモル比（〔Ａ〕＋〔Ｂ〕＋〔Ｃ〕）／〔Ｄ〕は１００／０～２０／８０であり、構造単位〔Ａ〕、〔Ｂ〕および〔Ｃ〕に加えて構造単位〔Ｄ〕がある一定量存在することが好ましい。ここで、構造単位〔Ｄ〕は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を極めて高め、更に現像液との親和性を向上させる。好ましくはモル比（〔Ａ〕＋〔Ｂ〕＋〔Ｃ〕）／〔Ｄ〕は９８／２～５０／５０であり、更に好ましくは９７／３～６０／４０、最も好ましくは９５／５～７０／３０である。

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位〔Ａ〕と〔Ｂ〕および／または〔Ｃ〕、好ましくは更に〔Ｄ〕に加えて、一般式〔７〕で表される構造単位〔Ｅ〕を更に構造単位として有してもよい。

一般式〔７〕において、 $R^{24} \sim R^{27}$ のうち少なくとも一つは、一般式〔８〕（式中、鎖線は結合手を示す。 R^{28} は水素原子、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、または炭素数１～１０の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^{29} は炭素数１～１０の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基を示す。 W^3 は単結合または炭素数１～１０の $k+2$ 価の炭化水素基を示す。 s は０または１である。）で表されるカルボン酸エステル基を有する官能基である。

R^{28} において、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、１-エチルシクロペンチル、および１-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数２～１０の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基としては、例えばメトキシメチル、１-エトキシエチル、１-*tert*-ブトキシエチル、１-シクロヘキシルオキシエチル、１-エトキシプロピル、１-エトキシ-１-メチルエチル、テトラヒドロフラン-２-イル、およびテトラヒドロピラン-２-イル等が挙げられ、炭

素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばフォルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。

これら R^{28} のうち、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、および炭素数 2 ~ 7

- 5 の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロフラン-2-イルおよびアセチルが好ましい。

- R^{29} において、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、
 10 および *tert*-ブチル等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル、1-エトキシエチル、1-*tert*-ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 20 の
 15 直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基としては、例えばフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルおよびトリブロモメチル等が挙げられる。これら R^{29} のうち、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、
 20 イソブチル、および *tert*-ブチルが好ましい。

- W^3 において、炭素数 1 ~ 10 の $s+2$ 価の炭化水素基としては、 s が 0 の場合、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の 2 価の炭化水素基であり、例えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、1-エチルエチレン、2-
 25 エチルエチレン、1, 1-ジメチルエチレン、1, 2-ジメチルエチレン、2, 2-ジメチルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、トリメチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、3-メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1-シクロペンチレン、1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 1-シクロヘキシレン、1, 2-シク

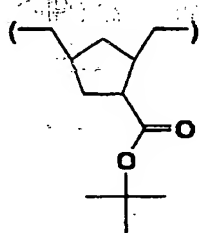
ロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、および1, 4-シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、トリメチレン、および2-メチルトリメチレンが好ましい。sが1の場合、例えば上記sが0の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子1個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましいW³は単結合である。

R²⁴~R²⁷のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数1~20のフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2~20のメトキシメチル、メトキシエチル、tert-ブトキシメチル、tert-ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2~20のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6~20のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1~20のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6~20のトシルオキシ等のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2~20のメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、炭素数3~20のメトキシカルボニルメチル、2-(メトキシカルボニル)エチル、1-(メトキシカルボニル)エチル、エトキシカルボニルメチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、n-プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n-ブトキシカルボニ

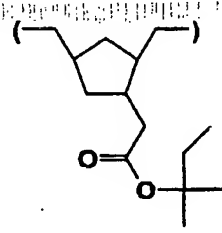
- ルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、および炭素数3~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数3~10の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニルアルキル基である。

- X^5 は-O-または $-CR^{30}_2-$ (R^{30} は水素原子または炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、 r が1~3の場合、 X^5 は同一でも異なってもよい。 R^{30} としては水素原子、または炭素数1~10のメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチルまたはtert-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^5 として、好ましくは-O-または $-CH_2-$ であり、より好ましくはすべての X^5 が-O-または $-CH_2-$ の何れかである。 r として好ましくは、0または1である。

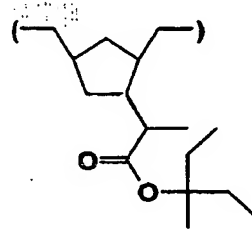
すなわち、一般式〔7〕の具体例としては、化学式〔21〕



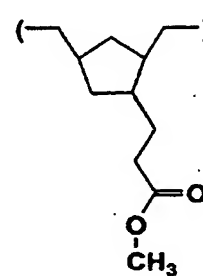
[21-1-1]



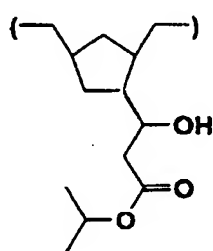
[21-1-2]



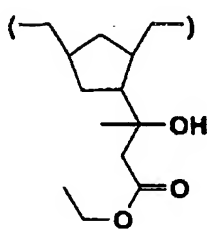
[21-1-3]



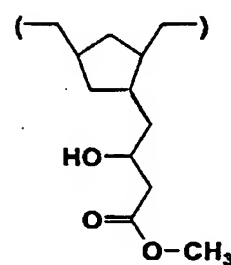
[21-1-4]



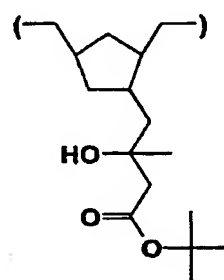
[21-1-5]



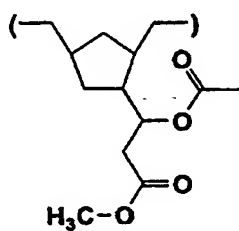
[21-1-6]



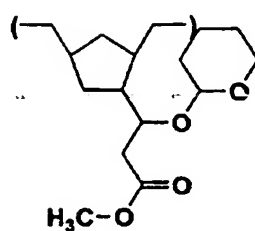
[21-1-7]



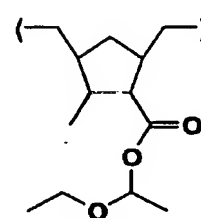
[21-1-8]



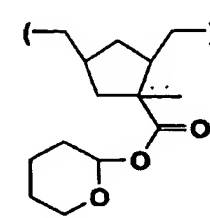
[21-1-9]



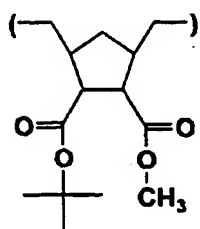
[21-1-10]



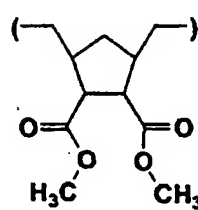
[21-1-11]



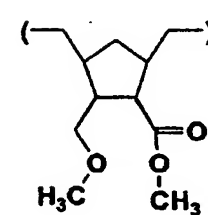
[21-1-12]



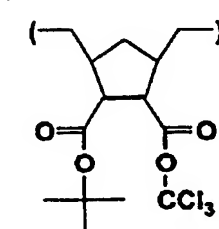
[21-1-13]



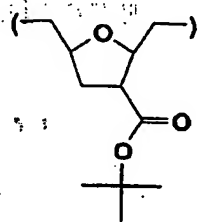
[21-1-14]



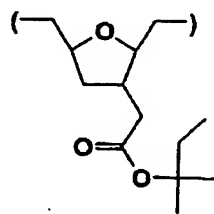
[21-1-15]



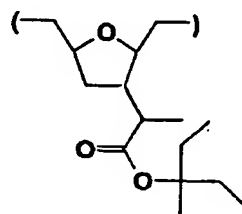
[21-1-16]



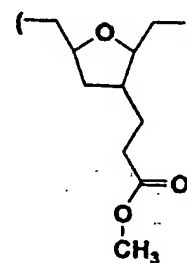
[21-2-1]



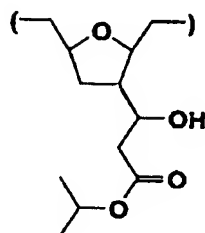
[21-2-2]



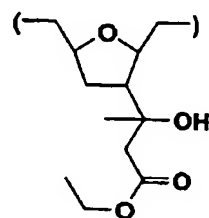
[21-2-3]



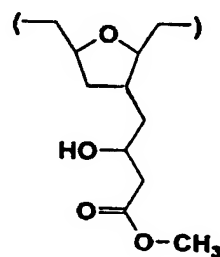
[21-2-4]



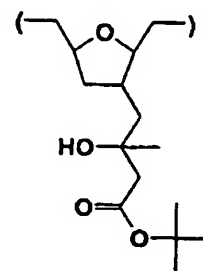
[21-2-5]



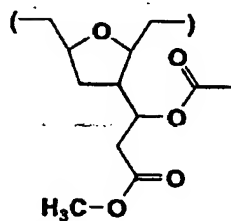
[21-2-6]



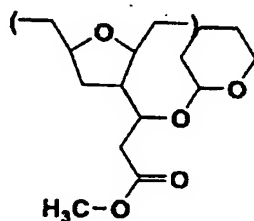
[21-2-7]



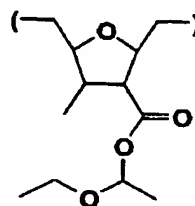
[21-2-8]



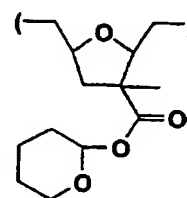
[21-2-9]



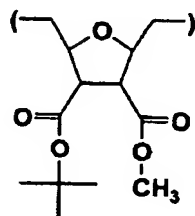
[21-2-10]



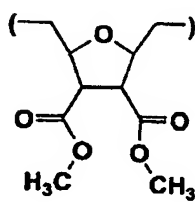
[21-2-11]



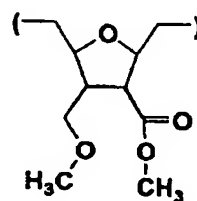
[21-2-12]



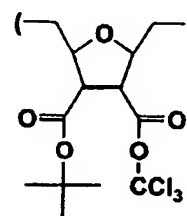
[21-2-13]



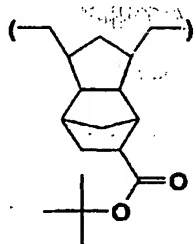
[21-2-14]



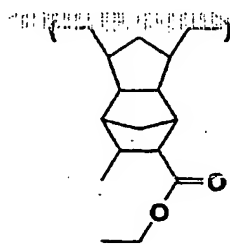
[21-2-15]



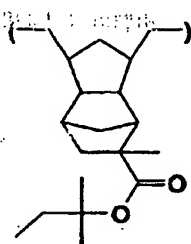
[21-2-16]



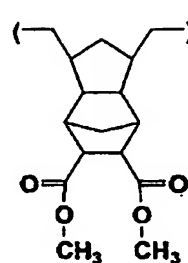
[21-3-1]



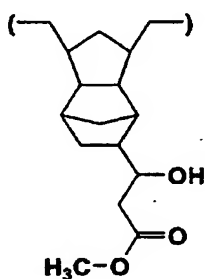
[21-3-2]



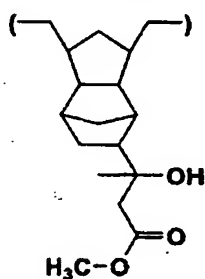
[21-3-3]



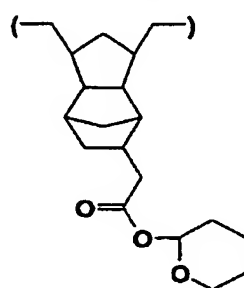
[21-3-4]



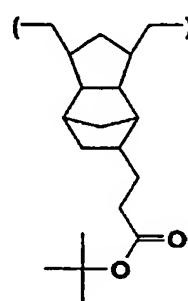
[21-3-5]



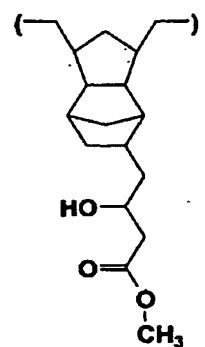
[21-3-6]



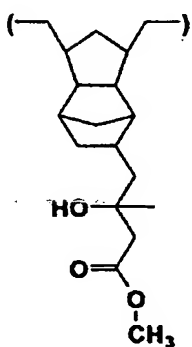
[21-3-7]



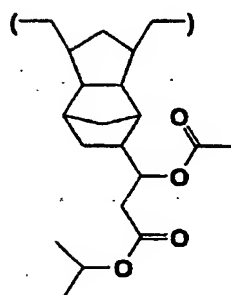
[21-3-8]



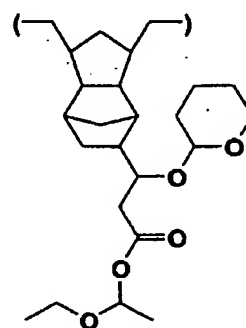
[21-3-9]



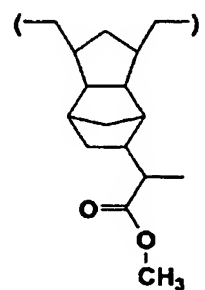
[21-3-10]



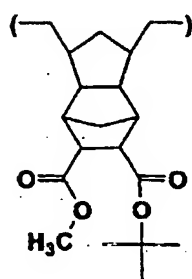
[21-3-11]



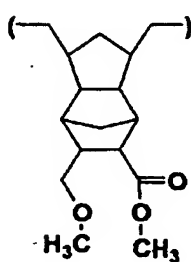
[21-3-12]



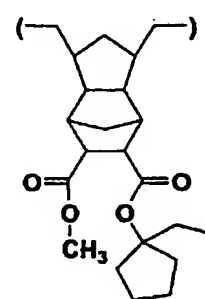
[21-3-13]



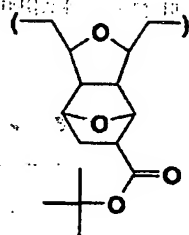
[21-3-14]



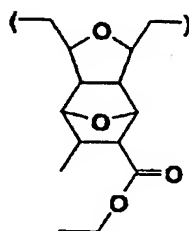
[21-3-15]



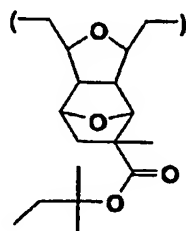
[21-3-16]



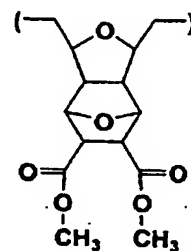
[21-4-1]



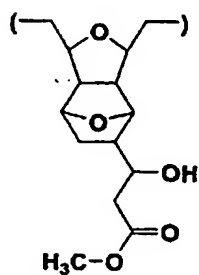
[21-4-2]



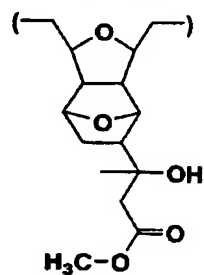
[21-4-3]



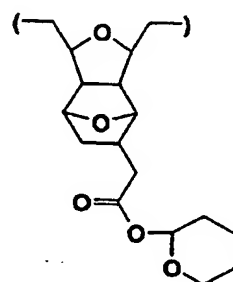
[21-4-4]



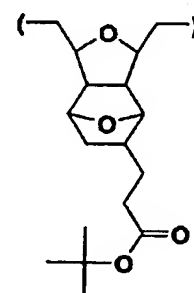
[21-4-5]



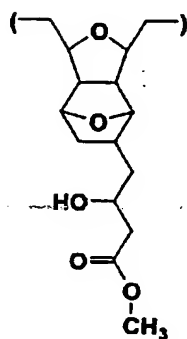
[21-4-6]



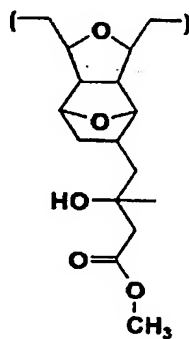
[21-4-7]



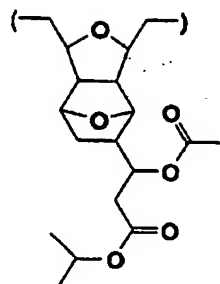
[21-4-8]



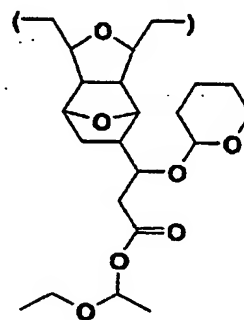
[21-4-9]



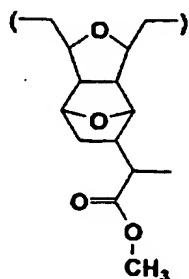
[21-4-10]



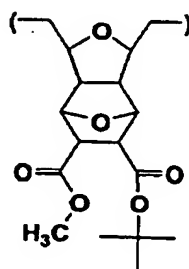
[21-4-11]



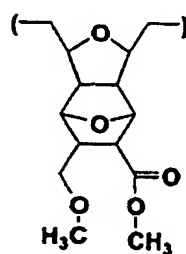
[21-4-12]



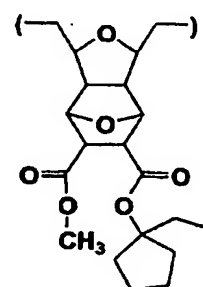
[21-4-13]



[21-4-14]



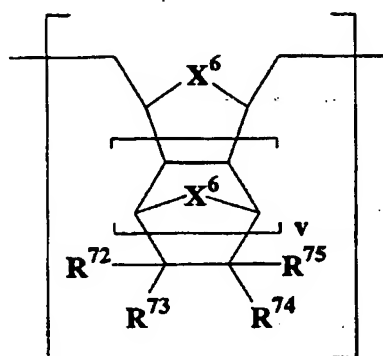
[21-4-15]



[21-4-16]

等で表される構造単位 [E] が挙げられる。

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位 [A] と [B] および／または [C]、好ましくは [D]、および更に場合によっては [E] に加えて、下記一般式 [22]

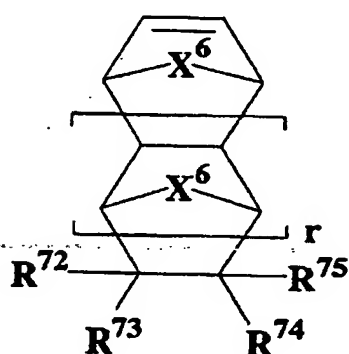


[22]

- 5 (式中、 $R^{72} \sim R^{75}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のヒドロシアルキル基、シアノ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のシアノアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシアルキル基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数2～20
- 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシアルキル基、または炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基から選ばれ、 X^6 は $-O-$ または $-CR^{76}_2-$ (R^{76} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 v は0または1～3の整数を表す。) で表される構造単位 [F] を更に構造単位として有してもよい。
- 20 本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および／または一般式 [4] で表される構造単位 [C]、および必要に応じて一般式 [7] で表される構造単位

〔F〕、更に必要に応じて一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕のそれぞれに対応する環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒で重合し、水素添加触媒のもとに水素添加することにより得られる。

- 一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕に対応する環状オレフィン単量体とは、
- 5 一般式〔9〕の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式〔10〕の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式〔11〕の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式〔12〕の構造を有する環状オレフィン単量体であり、
- 10 一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕に対応する環状オレフィン単量体とは、下記一般式〔23〕



〔23〕

- (式中 $R^{72} \sim R^{75}$ 、 X^6 および r は前記定義と同じ。) の構造を有する環状オレフィン単量体である。
- 15

なお、これらの式中、 $R^{56} \sim R^{75}$ の具体例としては、それぞれ対応する置換基として既に記載した置換基であり、好ましい範囲も含め同一の置換基が挙げられる。

- すなわち、本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、少なくとも一般式
- 20 〔9〕で表される環状オレフィン単量体と、一般式〔10〕で表される環状オレフィン単量体および／または一般式〔11〕で表される環状オレフィン単量体、および必要に応じて一般式〔12〕で表される環状オレフィン単量体とを、更に

必要に応じて一般式〔23〕で表される環状オレフィン単量体とを、かつ一般式〔9〕の X^1 、一般式〔10〕の X^2 、および一般式〔11〕の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であるこれら環状オレフィン単量体を、開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することにより得られる。好ましくは、一般式〔9〕で表される環状オレフィン単量体と、一般式〔10〕で表される環状オレフィン単量体および一般式〔11〕で表される環状オレフィン単量体との仕込みモル比が $0/100 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 99/1$ 、より好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、特に好ましくは $25/75 \sim 90/10$ であり、最も好ましくは $30/70 \sim 85/15$ である。一般式〔12〕で表される環状オレフィン単量体を用いる場合は、通常、使用するオレフィン単量体の全モル量に対して50モル%以下の量用い、好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。また、一般式〔23〕で表される環状オレフィン単量体を用いる場合は、通常、使用するオレフィン単量体の全モル量に対して50モル%以下の量用い、好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

また、一般式〔9〕で表される環状オレフィン単量体の X^1 、一般式〔10〕で表される環状オレフィン単量体の X^2 、および一般式〔11〕で表される環状オレフィン単量体の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ であることが好ましく、 X^1 、 X^2 および X^3 の全合計単位モル量に対する $-O-$ 単位のモル量は、 $0.01 \sim 0.99$ であり、好ましくは $0.02 \sim 0.95$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 0.80$ であり、最も好ましくは $0.10 \sim 0.70$ である。一般式〔12〕および/または一般式〔23〕で表される環状オレフィン単量体を用いる場合においても、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 および X^6 の全合計単位モル量に対する $-O-$ 単位のモル量は、 $0.01 \sim 0.99$ であり、好ましくは $0.02 \sim 0.95$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 0.80$ であり、最も好ましくは $0.10 \sim 0.70$ である。

また、本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、上記環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒、好ましくはリビング開環メタセシス触媒を用いて、より好ましくはオレフィンまたはジエン等の連鎖移動剤の存在下に、溶媒中また

は無溶媒で重合した後、水素圧下水素添加触媒を用いて溶媒中水素添加することにより得られる。

本発明に使用される重合触媒としては、開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよいが、リビング開環メタセシス触媒の具体例としては、W

- 5 (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OBu^t)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe₂CF₃)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe(CF₃)₂)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe₂CF₃)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe₂(CF₃)₂)₂、(式中のPrⁱはi s o -プロピル基、Bu^tはt e r t -ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMePh)(OBu^t)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OBu^t)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCPh₂)(OBu^t)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMePh)(OCMe₂(CF₃))₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OCMe₂(CF₃))₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCPh₂)(OCMe₂(CF₃))₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OCMe(CF₃)₂)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OCMe(CF₃)₂)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCPh₂)(OCMe(CF₃)₂)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCHCMePh)(OCMe(CF₃)₂)₂(PMe₃)、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCHCMePh)(OPh)₂(PMe₃)、(式中のPrⁱはi s o -プロピル基、Bu^tはt e r t -ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OBu^t)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe₂CF₃)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂
- 10
- 15
- 20
- 25

- $C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、(式中の Pr^i は*iso*-プロピル基、 Bu^t は*tert*-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のモリブデン系アルキリデン触媒、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2-Bu^tC_6H_4)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Me_2C_6H_3)_2$ 、(式中の Bu^t は*tert*-ブチル基を表す。)等のレニウム系アルキリデン触媒、 $Ta[C(Me)C(Me)CHMe_3](O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_3Py$ 、 $Ta[C(Ph)C(Ph)CHMe_3](O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_3Py$ 、(式中の Me はメチル基、 Ph はフェニル基、 Py はピリジン基を表す。)等のタンタル系アルキリデン触媒、 $Ru(CHCHCPh_2)(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Ru(CHCHCPh_2)(P(C_6H_{11}))_3)_2Cl_2$ (式中の Ph はフェニル基を表す。)等のルテニウム系アルキリデン触媒やチタナシクロブタン触媒が挙げられる。上記開環メタセシス触媒は、単独にまたは2種以上混合してもよい。

- また、上記の他に、有機遷移金属錯体と助触媒としてのルイス酸との組合せによるリビング開環メタセシス触媒系、例えば、モリブデン、タングステン等の遷移金属ハロゲン錯体と助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒を用いることもできる。

- 有機遷移金属ハロゲン錯体の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_3(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2(CF_3)_2)_2Cl_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2(CF_3)_2)_2Cl_2$

Cl_2 、(式中の Pr^i は *i*-s o -プロピル基、 Bu^t は *t*-e r t -ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基、 thf はテトラヒドロフランを表す。)等のタングステン系ハロゲン錯体と下記有機金属化合物の組み合わせからなる触媒、または $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、(式中の Pr^i は *i*-s o -プロピル基、 Bu^t は *t*-e r t -ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基、 thf はテトラヒドロフランを表す。)等のモリブデン系ハロゲン錯体と下記有機金属化合物の組み合わせからなる触媒が挙げられる。

また、助触媒としての有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノブロミド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物、テトラメチル錫、ジエチルジメチル錫、テトラエチル錫、ジブチルジエチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、トリオクチル錫フルオリド、トリオクチル錫クロリド、トリオクチル錫ブロミド、トリオクチル錫イオジド、ジブチル錫ジフルオリド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジブロミド、ジブチル錫ジイオジド、ブチル錫トリフルオリド、ブチル錫トリクロリド、ブチル錫トリブロミド、ブチル錫トリイオジド等の有機錫化合物、*n*-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、*n*-ペンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、メチルマグネシウムイオジド、エチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムブロミド、*n*-プロピルマグネシウムブロミド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジエチルカ

ドミウム等の有機カドミウム化合物、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ
リーn-ブチルホウ素等の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

5 本発明のリビング開環メタセシス重合において環状オレフィン系単量体と開環
メタセシス触媒のモル比は、タングステン、モリブデン、レニウム、タンタル、
15 またはルテニウム等の遷移金属アルキリデン触媒やチタナシクロブタン触媒の場
合は、環状オレフィン系単量体が遷移金属アルキリデン錯体に対してモル比で2
～10000であり、好ましくは10～5000である。また、有機遷移金属ハ
ロゲン錯体と有機金属化合物から成る開環メタセシス触媒の場合、環状オレフィ
ン系単量体が有機遷移金属ハロゲン錯体に対してモル比で2～10000、好ま
10 しくは10～5000であり、助触媒としての有機金属化合物が有機遷移金属ハ
ロゲン錯体に対してモル比で0.1～10、好ましくは1～5となる範囲である。

また、本発明において開環メタセシス触媒を用いて重合する際、触媒効率を高
めるためにオレフィンまたはジエン等の連鎖移動剤の存在下に重合することが好
ましい。連鎖移動剤として用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、
15 プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の α -オレフィンが挙げ
られ、さらに、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリ
エチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン等のケイ素含有オレフィンが挙げ
られ、また、ジエンとしては、1、4-ペンタジエン、1、5-ヘキサジエン、
1、6-ヘプタジエン等の非共役系ジエンが挙げられる。さらに、これらオレフ
20 インまたはジエンはそれぞれ単独または2種類以上を併用しても良い。

本発明において共存させるオレフィンまたはジエンの使用量は、オレフィンま
たはジエンが環状オレフィン系単量体に対して0.001～1000倍モル、好
ましくは0.01～100倍モルの範囲である。また、オレフィンまたはジエン
が遷移金属アルキリデン錯体のアルキリデンの1当量に対して0.1～1000
25 当量、好ましくは1～500当量の範囲である。

また、本発明の開環メタセシス重合は無溶媒でも溶媒を使用しても良いが、特
に使用する溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエ
ーテル、ジメトキシエタンまたはジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエ
ン、キシレンまたはエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンま

- たはヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンまたはデカリン等の脂肪族環状炭化水素、またはメチレンジクロライド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンまたはトリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等
- 5 が挙げられ、これらの2種類以上を混合使用しても良い。

- 本発明における開環メタセシス重合の濃度は、環状オレフィン系単量体の反応性および重合溶媒への溶解性等によっても異なり一様ではないが、通常、溶媒に対する環状オレフィン系単量体の濃度は0.001~500mol/Lであり、好ましくは0.01~100mol/L、更に好ましくは0.05~50mol/L
- 10 /Lの範囲である。反応温度も使用する環状オレフィン系単量体および開環メタセシス触媒の種類や量等によって異なるが、通常-30~150℃の反応温度であり、好ましくは0~120℃、更に好ましくは15~100℃の温度である。反応時間は、通常、1分~10時間であり、好ましくは5分~8時間、更に好ましくは10分~6時間である。

- 15 重合反応後、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類等の失活剤で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

- 本発明において、リビング開環メタセシス重合によって得られる重合体は、開環メタセシス重合がリビング重合反応であるため、単量体と触媒のモル比を制御することによって、所望の分子量の重合体を得ることができる。また、連鎖移動
- 20 剤としてオレフィンまたはジエンの存在下でリビング開環メタセシス重合を行うことでリビング重合反応を保ちながら、単量体と連鎖移動剤と触媒のモル比を制御することによっても、所望の分子量の重合体を得ることができる。このリビング重合で得られた分子量は、ポリスチレン換算での数平均分子量 M_n が500~
- 25 200,000である。好ましくは、1,000~100,000であり、特に、好ましくは3,000~50,000である。また、単量体及び連鎖移動剤の性質によって多少の差異はあるものの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n)が1.0~2.0の狭い分子量分布の範囲に制御され、この開環メタセシス重合体を水素添加触媒の存在下で水素添加した後でもこの分子量分

布の範囲は変わらない。好ましくは1.0～1.8、より好ましくは1.0～1.6の範囲である。この範囲の分子量と狭い分子量分布は、レジスト剤を溶媒に溶解させ、シリコンウエハに回転塗布機で塗布する工程において、均一な平滑コーティング膜を形成する上で極めて重要なことである。したがって、レジスト材として分子量及び分子量分布を決める重合をリビング重合で行うことは、その後に重合体の主鎖部分のオレフィンを水素添加して製造したポリマーが、極性溶媒に対する溶解度、シリコンウエハ表面との密着性または接着性、その表面への塗布性を高めたレジスト材の機能を発現する上で極めて重要である。

10 以上のように、本発明の環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒により重合することにより、主鎖部分にオレフィン性不飽和結合を有する開環メタセシス重合体を得られる。本発明では、紫外線(UV)最大吸収波長の領域を下げるために、特に波長193nmのArFエキシマレーザー領域に対してこの領域でのUV透過率を最大限高めるために、開環メタセシス重合体の主鎖部分のオレフィンを水素添加することが必要である。そして、この水素添加反応には、公知の水素添加触媒を使用することができる。

15 水素添加触媒の具体例として不均一系触媒ではパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の担体に担持させた担持型金属触媒、または均一系触媒では、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムクロリド、酢酸ロジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジヒドリドテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、さらに、均一系触媒として水素の存在下に下記一般式[24]で表わされる有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することもできる。



(式中、Mはルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケルを表し、Hは水素原子を表し、Qはハロゲン原子を表し、Tは

- CO、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、Uは $PR^{-1}R^{-2}R^{-3}$ (Pはリンを示し、 R^{-1} 、 R^{-2} 、 R^{-3} はそれぞれ同一または異なる直鎖、分岐または環状のアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシまたはアリロキシを示す。) で表せる有機リン化合物を表し、wは0または1の整数、xは1～3の整数、yは0または1の整数、zは2～4の整数を表す。)

- 一般式〔24〕におけるQは、ハロゲン原子を表し具体例として、塩素、フッ素、臭素または沃素原子を例示できる。更に、TはCO、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、Uは有機リン化合物を表し具体例として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリオ-トリルホスフィン、トリm-トリルホスフィン、トリp-トリルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジクロロ(エチル)ホスフィン、ジクロロ(フェニル)ホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィト、トリイソプロピルホスフィト、トリフェニルホスフィトを例示できる。

- 一般式〔24〕で表せる有機金属錯体の具体例としては、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)オスミウム、ジクロロヒドリドビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリクロロニトロシルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(アセトニトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(テトラヒドロフラン)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリド(トルエン)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(ジエチルフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドニトロシルトリス(トリフェニルホスフィン)

ルテニウム、ジクロロトリス（トリメチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリエチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリメチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロ
5 ロトリス（トリジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリオートリルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリメチルホスフィト）ルテニウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィト）ルテニウム等が挙げられる。

10 また、アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、アニリン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノシクロブタン等の一級アミン化合物、ジメチルアミン、メチルイソプロピルアミン、N-メチルアニリン等の二級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、γ-ピコリン等の三級アミン化合物等を挙げること
15 ことができ、好ましくは三級アミン化合物が用いられ、特にトリエチルアミンを用いた場合が水素添加率の向上が著しい。

これらの有機金属錯体またはアミン化合物は、それぞれ2種以上任意の割合で併用することもできる。

本発明における開環メタセシス重合体を水素添加する公知の水素添加触媒を使用する場合、開環メタセシス重合体と水素添加触媒の使用量は、公知の水素添加
20 触媒が開環メタセシス重合体に対して5～50000ppmであり、好ましくは100～1000ppmである。また、有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を使用する場合は、有機金属錯体が開環メタセシス重合体に対して5～50000ppmであり、好ましくは10～10000ppm、特に好ましくは50～1000ppmである。また、アミン化合物は使用する有機金属錯体
25 に対して、0.1当量～1000当量、好ましくは0.5当量～500当量、特に好ましくは1～100当量である。

有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒は、予め有機金属錯体とアミン化合物を接触処理したものをを用いても可能であるが、有機金属錯体とアミン

化合物を予め接触処理することなく、それぞれ直接反応系に添加してもよい。

開環メタセシス重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては、水素添加反応に通常用いられる溶媒であればどのような溶媒でもよく、開環メタセシス重合体およびその水素添加物を溶解し、かつ溶媒自体が水素添加されない溶媒が好ましい。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルまたはジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンまたはデカリンなどの脂肪族環状炭化水素、またはメチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンまたはトリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

本発明における開環メタセシス重合体の水素添加反応の濃度は、開環メタセシス重合体、水素添加触媒および溶媒の種類等により異なり一様ではないが、通常溶媒に対する開環メタセシス重合体の濃度は、0.01 g ~ 10 kg / Lであり、好ましくは0.1 g ~ 5 kg / L、更に好ましくは0.5 g ~ 1 kg / Lの範囲である。

開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素圧力が通常、常圧 ~ 30 MPa、好ましくは0.5 ~ 20 MPa、特に好ましくは2 ~ 15 MPaの範囲で行われ、その反応温度は、通常0 ~ 300℃の温度であり、好ましくは室温 ~ 250℃、特に好ましくは50 ~ 200℃の温度範囲である。反応時間は、通常、1分 ~ 50時間であり、好ましくは10分 ~ 20時間、更に好ましくは30分 ~ 10時間である。

本発明における開環メタセシス重合体水素添加物の製造は、開環メタセシス重合体溶液から開環メタセシス重合体を単離した後再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。

開環メタセシス重合または水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する開環メタセシス触媒または水素添加触媒を除去することができる。例え

ば、濾過、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを塩基性化合物と酸性化合物で接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

- 5 開環メタセシス重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

本発明における水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた開環メタセシス重合体水素添加物となる。

- 15 以上の方法により、一般式[1]で表される構造単位[A]を所望により含み、一般式[3]で表される構造単位[B]および/または一般式[4]で表される構造単位[C]を少なくとも含み、および必要に応じて一般式[7]で表される構造単位[E]、更に必要に応じて一般式[22]で表される構造単位[F]から構成され、かつ、一般式[1]で表される構造単位[A]の X^1 、一般式[3]
- 20 で表される構造単位[B]の X^2 、および一般式[4]で表される構造単位[C]の X^3 のうち少なくとも1つが—O—であり、その構成モル比[A]/([B]および[C])が0/100~99/1、好ましくは20/80~99/1であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n)が1.0~2.0である開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

- 25 また、本発明では、上記のように得られた開環メタセシス重合体水素添加物において、一般式[2]における環状アルキルの三級エステル基および/または一般式[8]におけるエステル基の少なくとも一部を分解させてカルボン酸に変換させることにより、一般式[1]で表される構造単位[A]と一般式[3]で表される構造単位[B]および/または一般式[4]で表される構造単位[C]、一

一般式〔5〕で表される構造単位〔D〕、および必要に応じて一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕、更に必要に応じて一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕を含み、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その構成モル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）が $20/80 \sim 99/1$ であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）が $1.0 \sim 2.0$ である開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

一般式〔2〕における環状アルキルの三級エステル基および／または一般式〔8〕におけるエステル基の少なくとも一部を分解させてカルボン酸に変換させる方法としては、通常、加水分解による方法および／または酸分解による方法を用いることができ、加水分解による方法としては、硫酸、塩酸、硝酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸または酢酸等の酸性触媒存在下で行う酸性加水分解、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ性触媒存在下で行うアルカリ性加水分解、または酸やアルカリに代えて酢酸ナトリウム、ヨウ化リチウム等を用いる中性加水分解のいずれかを用いることができる。加水分解による方法には、系内に水が存在することが必須であり、使用する水の量はカルボン酸に変換するエステル基の当モル量以上であり、好ましくは5モル倍以上、更に好ましくは10モル倍以上、最も好ましくは20モル倍以上である。酸分解による方法としては、硫酸、塩酸、硝酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸または酢酸等の酸を用いることができる。酸分解による方法では、系内に水が存在しても構わないが必須ではない。加水分解による方法にて使用する酸触媒、アルカリ性触媒、中性加水分解触媒、および酸分解による方法にて使用する酸の使用量は、カルボン酸に変換させるエステル基1モルに対して通常50モル以下であり、好ましくは $0.00001 \sim 30$ モルの範囲であり、更に好ましくは $0.001 \sim 10$ モルの範囲である。

本発明の方法における加水分解反応および酸分解反応は、水溶媒でも有機溶媒を使用して良いが、特に使用する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテ

ル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸等のカルボン酸、ニトロメタン等のニトロ化合物、ピリジン、ルチジン等のピリジン類、ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類などが挙げられ、水またはアルコール類と混合しても良く、また有機溶媒のみで使用しても良い。更に、これらの2種類以上を混合使用しても良い。反応温度は、通常0～300℃の温度であり、好ましくは室温～250℃、より好ましくは室温～200℃の温度範囲である。反応時間は、通常1分～100時間であり、好ましくは5分～30時間、より好ましくは10分～20時間の範囲である。

本発明の方法における加水分解反応および酸分解反応の実施形態は特に制限されるものではなく、加水分解反応および酸分解反応が効果的に実施できる方法であれば如何なる形態であって良く、窒素等の不活性ガス下でも、空気下でも、または減圧、常圧、加圧、または回分、半回分、連続の何れの実施形態であっても良い。

また、加水分解反応または酸分解反応の後に、アルカリまたは酸で適宜、中和処理しても良い。加水分解反応または酸分解反応の後、開環メタセシス重合体水素添加物溶液またはスラリーからの重合体の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、溶液の場合、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を沈殿させスラリーとし、濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液にスチームを吹き込んで重合体を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられ、スラリーの場合、そのまま濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法等が挙げられる。

以上の方法により、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕を所望により含み、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕および／または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕、一般式〔5〕で表される構造単位〔D〕、および必要に応じて一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕、更に必要に応じて一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕を含み、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、

- 一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その構成モル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）が $0/100 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 99/1$ であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）が $1.0 \sim 2.0$ である開環メタセシス重合体水素添加物が得られる。

- 更に本発明では、上記のように得られたカルボン酸官能基を有する開環メタセシス重合体水素添加物のカルボン酸官能基をエステルに変換することにより、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕所望により含み、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕および／または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕、必要に応じて一般式〔5〕で表される構造単位〔D〕、更に必要に応じて一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕、およびより更に必要に応じて一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕を含み、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その構成モル比〔A〕／（〔B〕および〔C〕）が $0/100 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 99/1$ であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）が $1.0 \sim 2.0$ である開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

- カルボン酸官能基をエステルに変換する方法としては通常の方法が適用できる。
- 例えば、アルコール類との脱水縮合反応によるエステル化、オルト-アルキル化剤によるエステル化、酸存在下でのオレフィン類の付加によるエステル化、有機塩基性化合物を用いたハロゲン化物との間での縮合反応によるエステル化、またはアルキルビニルエーテル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化などが挙げられる。また、カルボン酸をチオニルクロライド等により酸ハロゲン化物に変換した後、アルコール類と接触させエステル化する方法、およびカルボン酸の金属塩をハロゲン化物と接触させエステル化する方法などが挙げられる。

アルコール類との脱水縮合反応によるエステル化において用いられるアルコール類としては、通常エステル化に用いられるアルコールは何れでも使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール

- ル、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、tert-アミルアルコール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、シクロペンタンメタノール、1-メチルシクロペンタノール、1-エチルシクロペンタノール、シクロヘキサノール、
- 5 シクロヘキシルメタノール、ジシクロヘキシルメタノール、トリシクロヘキシルメタノール、1-メチルシクロヘキサノール、ノルボルネオール、1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノールおよび1-アダマンタンメタノールなどの脂肪族アルコール類が好ましい。これらのアルコールの使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常100モル
- 10 以下であり、好ましくは1~50モルの範囲であり、更に好ましくは2~30モルの範囲である。アルコール類との脱水縮合反応によるエステル化は、通常、酸の存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸またはナフィオン等の固体酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩またはp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸、またはフッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸などが挙げられる。これらの酸の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常10
- 15 モル以下であり、好ましくは0.00001~2モルの範囲であり、更に好ましくは0.001~0.5モルの範囲である。または、酸性イオン交換樹脂を用いる方法、例えば無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブ等の乾燥剤を入れたソックスレー抽出器を用いて溶媒還流させる方法、例えばDCC等の脱水剤を共存させる方法、および大過剰のアルコールを用いる方法などの方法を用いることもできる。
- 20 オルトーアルキル化剤によるエステル化において用いられるアルキル化剤としては、カルボン酸のエステル化に通常用いられるアルキル化剤は何れでも用いることができ、例えばジアゾメタン等のジアゾアルカン類、または例えばオルソギ酸トリエチルまたはオルソ酢酸トリメチル等のオルソカルボン酸トリアルキル類等が好ましい。これらのアルキル化剤の使用量は、エステルに変換するカルボン
- 25

酸 1 モルに対して通常 50 モル以下であり、好ましくは 10～30 モルの範囲であり、更に好ましくは 2～20 モルの範囲である。

酸存在下でのオレフィン類の付加によるエステル化において用いられるオレフィン類としては、通常エステル化に用いられるオレフィン類は何れでも使用することができ、例えば、2-メチルプロペン、2-メチル-1-ブテン、2-エチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、1-メチル-1-シクロペンテン、1-メチル-1-シクロヘキセン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサンおよびエチリデンシクロヘキサン等の脂肪族アルケン類が好ましい。これらのオレフィン類の使用量は、エステルに変換する

カルボン酸 1 モルに対して通常 100 モル以下であり、好ましくは 1～50 モルの範囲であり、更に好ましくは 2～30 モルの範囲である。オレフィン類の付加によるエステル化は酸の存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸またはナフィオン等の固体酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩またはp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸、またはフッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸などが挙げられる。これらの酸の使用量は、エステルに変換するカルボン酸 1 モルに対して通常 10 モル以下であり、好ましくは 0.00001～2 モルの範囲であり、更に好ましくは 0.001～0.5 モルの範囲である。

アルキルビニルエーテル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化において用いられるアルキルビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、tert-ペンチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、セシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニル-2-(2-エトキシエトキシ)エチルエーテル、エチレングリコールブチルビ

ニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、または2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロ-2 H-ピラン、1,4-ジオキセン等のアルコキシ置換、無置換または環状のアルキルビニルエーテル類が好ましい。さらに、これらのうちエチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロ-2 H-ピランがより好ましい。これらのアルキルビニルエーテル類の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常50モル以下であり、好ましくは1~30モルの範囲であり、更に好ましくは2~20モルの範囲である。

アルキルビニルエーテル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化は、通常、酸の存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、もしくは臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸もしくはナフィオン等の固体酸、またはp-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩もしくはp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸が挙げられ、これらのうち塩化水素ガス、塩酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩または硫酸・ピリジン塩が好ましく用いられる。これらの酸は単独でも、または2種以上の組み合わせで、かつ同時に、または逐次的に使用することもできる。これらの酸触媒の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常10モル以下であり、好ましくは0.00001~2モルの範囲であり、更に好ましくは0.001~0.5モルの範囲である。

本発明の方法におけるカルボン酸官能基をエステルに変換する方法には、通常溶媒を使用する。これらの溶媒は使用方法や目的とするエステルの種類等により一様ではなく、水溶媒または有機溶媒のいずれを使用して良いが、特に使用する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラク

ロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、酢酸等のカルボン酸、ニトロメタン等のニトロ化合物、ピリジン、ルチジン等のピリジン類、ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類などが挙げられ、水またはアルコール類と混合しても良く、また有機溶媒のみで使用しても良い。更に、これらの2種類以上を混合使用しても良い。反応温度は、通常0～200℃の温度であり、好ましくは10～150℃、より好ましくは室温～200℃の温度範囲である。反応時間は、通常1分～100時間であり、好ましくは5分～30時間、より好ましくは10分～20時間の範囲である。

本発明の方法におけるカルボン酸官能基をエステルに変換する方法の実施形態は特に制限されるものではなく、カルボン酸官能基のエステルへの変換が効果的に実施できる方法であれば如何なる形態であって良く、窒素等の不活性ガス下でも、空気下でも、または減圧、常圧、加圧、または回分、半回分、連続の何れの実施形態であっても良い。

また、カルボン酸官能基をエステルに変換した後に、アルカリまたは酸で適宜、中和処理しても良い。カルボン酸官能基をエステルに変換した後、開環メタセシス重合体水素添加物溶液またはスラリーからの重合体の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、溶液の場合、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を沈殿させスラリーとし、濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液にスチームを吹き込んで重合体を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられ、スラリーの場合、そのまま濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法等が挙げられる。

以上の方法により、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕を所望により含み、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕および／または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕、必要に応じて一般式〔5〕で表される構造単位〔D〕、更に必要に応じて一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕、およびより更に必要に応じて一般式〔22〕で表される構造単位〔F〕を含み、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが—O—であ

り、その構成モル比 $[A]/([B] \text{ および } [C])$ が $0/100 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 99/1$ であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w/M_n) が $1.0 \sim 2.0$ である開環メタセシス重合体水素添加物が得られる。

- 5 本発明における開環メタセシス重合体水素添加物は、フォトレジスト用ベースポリマーとして有用である。例えば、酸発生剤及び溶剤とともにポジ型レジスト組成物として用いられる。ここで酸発生剤とは、エキシマレーザー等の活性化放射線に露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質である。また更に、レジスト組成物中には、溶解速度調節剤、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、またはストリレーション防止剤等を添加することができる。このレジスト組成物は、例えば、該組成物をシリコンウエハ等の基板表面にスピンコーティング等の常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる、また、パターン形成のための露光は、遠紫外線や KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、電子線をレジスト膜へ照射することにより行われ、更に熱処理（露光後ベーク）を行うと、より高感度化することができる。
- 10 次いで、露光部分をアルカリ水溶液等の現像液で洗い出す事によりレリーフパターンを得る。本発明の開環メタセシス重合体水素添加物を用いて形成されたレリーフパターンは解像性、コントラストともに極めて良好である。更には、上記の如くに形成したパターンをマスクとして基板をエッチングすることも出来る。
- 15 本発明において、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕と一般式〔2〕で表される構造単位〔B〕および／または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の構造単位のモル比 $[A]/([B] \text{ および } [C])$ は $20/80 \sim 99/1$ である。ここで、構造単位〔A〕は露光時に感光剤から発生する酸により分解される基である環状アルキルの三級エステル基を含んでおり、露光後、アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを作るために必要であり、構造単位〔B〕および〔C〕
- 20 は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を発現するのに必要である。これらのモル比 $[A]/([B] \text{ および } [C])$ が $20/80$ 未満であると、現像が不十分となり、 $99/1$ を超えると被処理基板との密着性が発現しない。また、一般式〔6〕で表される構造単位〔D〕はカルボン酸基を含んでおり、シリコン
- 25

- 基板のような被処理基板との密着性を改善すること、および溶剤への溶解性を改善することができる。さらに、構造単位 [A]、[B] および [C] と構造単位 [D] の構造単位のマール比 $([A] + [B] + [C]) / [D]$ が $100/0 \sim 20/80$ の範囲にあると、露光後のアルカリ水溶液による現像時に濡れ張力を改善し、
- 5 現像むらを解決するために好ましい。これらの構造単位がこの範囲にあることは、レジスト組成を調製するのに好適であり、極性の高い感光剤と共に、例えば、2-ヘプタノンなどの極性溶媒に溶解し、シリコン基板のような被処理基板に塗布するレジスト材として極めて重要である。すなわち、開環メタセシス重合体水素添加物が、レジスト組成物を調製する時に、極性溶媒に対する溶解度、または溶
- 10 解速度を高めることで均一な平滑コーティング膜を形成することができる。また、構造単位 [A] と [B] および/または [C] に加えて構造単位 [E] を含むと、構造単位 [A] に含まれるエステル基とは反応性の異なるエステル基を含むことになり、よって露光時の分解性を自由に制御することができるため有用である。この場合の好ましい構造単位のマール比 $([A] + [B] + [C]) / [E]$ は $100/0 \sim 40/60$ の範囲である。
- 15

また特に、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である開環メタセシス重合体水素添加物は、シリコン基板のような被処理基板への密着性、アルカリ水溶液による現像時に濡れ張力の改善、レジスト剤のシリコンウエハに塗布する工程で使用されるケトン類、アルコール類等の極性有機溶媒に対する溶解性をさらに向上させる効果がある。また、水に対する親和性も向上し、露光後のアルカリ水溶液等の剥離剤（または現像剤）に対する現像性も向上する。

20

以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

なお、実施例において得られた重合体の物性値は、以下の方法により測定した。

- 平均分子量：GPCを使用し、得られた環状オレフィン系開環メタセシス重合体、該重合体水素添加物をテトラヒドロフランに溶解し、検出器として日本分光製830-R Iおよび875-UV、カラムとしてShodex k-805, 804, 803, 802.5を使用し、室温において流量1.0 ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

- 水素添加率：環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、270 MHz-¹H NMRを用いて $\delta = 4.0 \sim 6.5$ ppmの主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

重合体中に含まれるカルボン酸の割合：プロモチモールブルーを指示薬とする、中和滴定により測定した。

- UV吸収スペクトル：石英ガラス板にスピncerコーターを用いて回転数3000 rpmで膜厚1.0 μ mの厚みで塗布し、島津UV-3100で測定した。

- シリコンウエハ基板への密着性：同様にスピncerコーターで基板に塗布し膜し、120°Cで10分間ベークし、JIS D0202の試験方法にしたがって基盤目上に傷を入れ、セロハンテープでピーリングし、剥がれの状態を目視で観察した。
- 判定は◎：5%未満の剥離、○：5～20%未満の剥離、△：20～50%未満の剥離、×：50%以上の剥離とする。

実施例1

- 窒素下で300 mlのシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド(2.43 g、16 mmol)と8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン(7.21 g、24 mmol)をテトラヒドロフラン(以後THFと言う)に溶解した。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OC(CF₃)₂Me)₂(PMe₃)(462 mg、0.57 mmol)を加え室温で1時間反応

させた。その後、ブチルアルデヒド (205 mg、2.85 mmol) を加え 30 分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 9.46 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。

その後、200 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 9.0 g を THF (100 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (27 mg、0.022 mmol) とトリエチルアミン (11.3 mg、0.108 mmol) の THF (20 ml) 溶液を加え、水素圧 8.1 MPa、165°C で 5 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 8.0 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 37,600、 M_w/M_n は 1.10 であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] の組成比は 60 / 40 であった。なお、実施例 1 で得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (270 MHz、溶媒は重水素化クロロホルム) を図 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において環状オレフィンモノマーを 6,9-メチレン-2-オキサスピロ [4,5] 7-デセン-1-オン (1.31 g、8 mmol)、3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロфтаリド (1.83 g、12 mmol) と 8-(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニルテトラシクロ [4.4.0.1.2.5.17,10]-3-ドデセン (6.01 g、20 mmol) に代えた以外は実施例 1 と同様に開環メタセシス重合を行い、9.10 g の開環メタセシス重合体を得た。

さらに、得られた開環メタセシス重合体粉末 9.0 g を実施例 1 と同様に水素

圧 8. 1 MPa、165℃で5時間水素添加反応を行い、白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を8. 4 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは35, 600、M_w/M_nは1. 20であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] / [C] の組成比は50 / 30 / 20であった。

実施例 3

実施例 1 において開環メタセシス重合触媒をMo (N-2, 6-iPr₂C₆H₃) (CHCMe₃) (OC (CF₃)₂Me)₂ (198 mg、0. 286 mmol) に代えた以外は実施例 1 と同様に開環メタセシス重合を行い、9. 25 gの開環メタセシス重合体を得た。

その後、200 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末9. 0 gをTHF (100 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (27 mg、0. 022 mmol) とトリエチルアミン (11. 3 mg、0. 108 mmol) のTHF (20 ml) 溶液を加え、水素圧 8. 1 MPa、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を8. 1 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは75, 200、M_w/M_nは1. 15であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] の組成比は60 / 40であった。

実施例 4

実施例 2 において開環メタセシス重合触媒をRu (P (C₆H₁₁)₃)₂ (CHPh) Cl₂ (470 mg、0. 57 mmol) に代えた以外は実施例 2 と同様

に開環メタセシス重合を行い、9.0 gの開環メタセシス重合体を得た。

さらに、得られた開環メタセシス重合体粉末9.0 gを実施例2と同様に水素圧8.1 MPa、165℃で5時間水素添加反応を行い、白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を8.6 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは33,100、M_w/M_nは1.37であった。また、得られた重合体の構造単位[A]/[B]/[C]の組成比は50/30/20であった。

10 実施例 5

窒素下で磁気攪拌装置を具備した1000 mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド(17.0 g、111.7 mmol)と8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン(33.57 g、111.7 mmol)をテトラヒドロフラン(550 ml)に溶解した。これに連鎖移動剤として1,5-ヘキサジエン(1.5 ml、12.3 mmol)および開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(786 mg、1.12 mmol)を加え攪拌下室温で2時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(404 mg、5.60 mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して42.5 gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

その後、1000 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末40.0 gをTHF(400 ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(20 mg、0.02 mmol)のTHF(40 ml)溶液を加え、水素圧6.0 MPa、100℃で20時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタ

セシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 38.5 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは8260、M_w/M_nは1.32であった。また、得られた重合体の構造単位[A] / [B]の組成比は50 / 50であった。

実施例 6

窒素下で磁気攪拌装置を具備した1000mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロジメチルфтаリド(11.41g、75.0mmol)と8-(2'-エチルー2'-ノルボルニルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン(36.73g、112.5mmol)をテトラヒドロフラン(500ml)に溶解した。これに連鎖移動剤として1,6-ヘプタジエン(3.17ml、23.41mmol)および開環メタセシス重合触媒としてW(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(740mg、0.935mmol)を加え室温で3時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(360mg、5.00mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して48.9gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

その後、500mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末40.0g、水素添加触媒として5%パラジウムカーボン(5.0g、パラジウムとして2.35mmol)、溶媒としてTHF(300ml)を加え、水素圧8.0MPa、120℃で24時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。濾過により触媒として用いたパラジウムカーボンを除去した後、この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を39.1g得た。得られた開環メタセシス

重合体水素添加物の ^1H -NMRから算出した水素添加率は99%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は4690、 M_w/M_n は1.38であった。また、得られた重合体の構造単位[A]/[B]の組成比は60/40であった。

5 実施例7

窒素下で磁気攪拌装置を具備した1000mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロモノメチルフタリド(19.94、120.0mmol)と8-(2'-メチル-2'-アダマンチルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン(28.20g、80.0mmol)をトルエン600mlに溶解した。これに連鎖移動剤として1-オクテン(10.3ml、65.0mmol)および開環メタセシス重合触媒として $\text{Re}(\text{C}\text{Bu}')(\text{CH}\text{Bu}')(\text{OC}(\text{C}\text{F}_3)_2\text{Me})_2$ (687.6mg、1.00mmol)を加え50℃で6時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(360mg、5.00mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して46.3gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

その後、1000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末40.0g、水素添加触媒としてジヒドリドテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(12.0mg、0.013mmol)、トリエチルアミン(4.05mg、0.04mmol)、溶媒としてトルエン(600ml)を加え、水素圧8.0MPa、100℃で24時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を38.8g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の ^1H -NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は2880、 M_w/M_n は1.42であった。また、得られた重合体の構

造単位 [A] / [B] の組成比は 40 / 60 であった。

実施例 8

実施例 5 において得られた開環メタセシス重合体水素添加物 20.0 g を 200 ml ナス形フラスコ中でトリフルオロ酢酸 5.0 ml のトルエン 1000 ml 溶液に加え、70℃で3時間攪拌し、溶媒留去の後、さらに THF に溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル分解した開環メタセシス重合体水素添加物 17.8 g を得た。得られた重合体の構成単位 [A] / [B] / [D] の組成比は 30 / 50 / 20 であり、GPC で測定した数平均分子量 Mn は 8150、Mw / Mn は 1.33 であった。

10 実施例 9

実施例 6 において得られた開環メタセシス重合体水素添加物 15.0 g を 200 ml ナス形フラスコ中でトリフルオロ酢酸 5.0 ml のベンゼン 1000 ml 溶液に加え、70℃で2時間攪拌し、溶媒留去の後、さらに THF に溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル分解した開環メタセシス重合体水素添加物 13.1 g を得た。得られた重合体の構成単位 [A] / [B] / [D] の組成比は 40 / 40 / 20 であり、GPC で測定した数平均分子量 Mn は 4490、Mw / Mn は 1.35 であった。

実施例 10

実施例 7 において得られた開環メタセシス重合体水素添加物 15.0 g を 200 ml ナス形フラスコ中で濃塩酸 10.0 ml の THF 1000 ml 溶液に加え、60℃で6時間攪拌し、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル分解した開環メタセシス重合体水素添加物 13.0 g を得た。得られた重合体の構成単位 [A] / [B] / [D] の組成比は 25 / 60 / 15 であり、GPC で測定した数平均分子量 Mn は 2810、Mw / Mn は 1.39 であった。

実施例 11

窒素下で磁気攪拌装置を具備した 500 ml のオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして 3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロфтаリド (9.89 g、65.0 mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニル

- 5 5-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1.2, 5.1.7, 1.0]-3-ドデセン (11.72 g、39.0 mmol) および 8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1.2, 5.1.7, 1.0]-3-ドデセン (6.77 g、26.0 mmol) をテトラヒドロフラン 300 ml に溶解した。これに連鎖移動剤として 1, 5-ヘキサジエン (0.75 ml、6.5 mmol) および開環メタセシス重合触媒として $\text{Mo}(\text{N}-2, 6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (536 mg、0.70 mmol) を加え室温で 2 時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (250 mg、3.47 mmol) を加え 30 分間攪拌し、反応を停止させた。
- 10 この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 26.6 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。
- その後、500 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 20.0 g を THF (300 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロトリス (トリフェニルホスフィン) オスミウム (30.0 mg、0.029 mmol) と トリエチルアミン (11.74 mg、0.116 mmol) の THF (20 ml) 溶液を加え、水素圧 6.0 MPa、100°C で 20 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 18.8 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は 100% であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 9110、 M_w/M_n は 1.43 であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] / [E] の組成比
- 25 は 30 / 50 / 20 であった。

実施例 12

窒素下で磁気攪拌装置を具備した 500 ml のオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして 3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタリド (9.13 g、60.0 mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニル

- テトラシクロ [4. 4. 0. 1 2, 5. 1 7, 1 0] -3-ドデセン (1 4. 4 2 g、4 8. 0 mmol) および 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1 2, 5. 1 7, 1 0] -3-ドデセン (2. 6 2 g、1 2. 0 mmol) をトルエン 3 5 0 ml に溶解した。これに連鎖移動剤として 1, 5-ヘキサジェン (0. 7 0 ml、6. 0 mmol) および開環メタセシス重合触媒として W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (OC (CF₃)₂Me)₂ (4 4 0 mg、0. 6 0 mmol) を加え室温で 5 時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (2 1 6 mg、3. 0 mmol) を加え 3 0 分間攪拌し、反応を停止させた。
- 10 この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 2 4. 7 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。
- その後、5 0 0 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 2 0. 0 g をトルエン (3 5 0 ml) に溶解して、水素添加触媒としてジクロロビス (トリフェニルホスフィン)、パラジウム (6 6. 0 mg、0. 0 9 4 mmol) のトルエン (3 0 ml) 溶液を加え、水素圧 6. 0 MPa、1 0 0 °C で 2 0 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 1 7. 9 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の ¹H-NMR から算出した水素添加率は 1 0 0 % であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 8 8 1 0、M_w/M_n は 1. 2 4 であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] / [E] の組成比は 4 0 / 5 0 / 1 0 であった。

25 実施例 1 3

実施例 1 2 において得られた開環メタセシス重合体水素添加物 9. 0 g を 1 0 0 0 ml のフラスコ中で 5 % 水酸化カリウムメタノール水溶液 4 0 0 ml に加え、8 0 °C で 3 時間攪拌し、その後、2 % 塩酸水溶液 1 0 0 0 ml に加え、中和し、沈殿、濾過し、水洗浄し、真空乾燥して白色粉末状の部分的に加水分解した開環

開環メタセシス重合体水素添加物 8.4 g を得た。得られた重合体の構成単位 [A] / [B] / [D] の組成比は 40 / 50 / 10 であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 8730、 M_w/M_n は 1.25 であった。

実施例 14

- 5 窒素下で磁気攪拌装置を具備した 500 ml のオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして 3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド (9.13 g、60.0 mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン (9.01 g、30.0 mmol) および 8-(テトラヒドロピラン-2'-イル)オキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン (8.65 g、30.0 mmol) を THF 320 ml に溶解した。これに連鎖移動剤として 1,5-ヘキサジエン (0.70 ml、6.0 mmol) および開環メタセシス重合触媒として W(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OBu^t)₂(PMe₃) (356 mg、0.60 mmol) を加え室温で 5 時間反応させた。
- 15 その後、ブチルアルデヒド (216 mg、3.0 mmol) を加え 30 分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 24.3 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。

- 20 その後、500 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 20.0 g を THF (300 ml) に溶解して、水素添加触媒としてクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム (91.0 mg、0.10 mmol) の THF (30 ml) 溶液を加え、水素圧 6.0 MPa、100℃ で 20 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 17.1 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の ¹H-NMR から算出した水素添加率は 100% であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 9620、 M_w/M_n は 1.19

であった。また、得られた重合体の構造単位 $[A] / [B] / [E]$ の組成比は 25 / 50 / 25 であった。

実施例 15

実施例 14 において得られた開環メタセシス重合体水素添加物 8.0 g を 1000 ml ナス形フラスコ中でトリフルオロ酢酸 3.0 ml のトルエン 500 ml 溶液に加え、30℃で1時間攪拌し、溶媒留去の後、さらにTHFに溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末 6.8 g を得た。NM
R分析の結果、テトラヒドロピラニル基のみがエステル分解した開環メタセシス
重合体水素添加物であった。得られた重合体の構成単位 $[A] / [B] / [D]$
10 の組成比は 25 / 50 / 25 であり、GPCで測定した数平均分子量 M_n は 9060、 M_w / M_n は 1.21 であった。

実施例 16

100 ml 滴下ロート、攪拌機および三方コックを装着した 500 ml 三口ナス形フラスコ中で、窒素気流下、実施例 8 において得られた部分的にエステル分
15 解した開環メタセシス重合体水素添加物 8.0 g を p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩 80 mg のトルエン 200 ml 溶液に加え、25℃で攪拌しながら 5, 6-ジヒドロピラン (10 g) のトルエン 70 ml 溶液を約 1 時間かけて滴下し、滴下終了後更に 25℃で 2 時間攪拌した。溶媒留去後、さらに THF に溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル
20 化した開環メタセシス重合体水素添加物 6.6 g を得た。得られた重合体の構成単位 $[A] / [B] / [D] / [E]$ の組成比は 30 / 50 / 5 / 15 であり、GPCで測定した数平均分子量 M_n は 8200、 M_w / M_n は 1.33 であった。

実施例 17

窒素下で磁気攪拌装置を具備した 500 ml のオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして 4-オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デス-8-エン
25 -3-オン (4.51 g、30.0 mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセン (12.02 g、40.0 mmol) および 5-(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニル-6-メトキシカルボニル-7-オキサビシクロ [2.2.

- 1] ヘプト-2-エン (8.8 g, 30.0 mmol) を THF 350 ml に溶解した。これに連鎖移動剤として 1-ヘキセン (0.42 ml, 3.5 mmol) および開環メタセシス重合触媒として W(N-2, 6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OBu^t)₂ (288 mg, 0.50 mmol) を加え室温で 5 時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (180 mg, 2.5 mmol) を加え 30 分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 23.3 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。

- 10 その後、1000 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 20.0 g を THF (500 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロビス(テトラヒドロフラン)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム (4.0 mg, 0.0048 mmol) とトリエチルアミン (4.86 mg, 0.048 mmol) の THF (100 ml) 溶液を加え、水素圧 6.0 MPa、100°C で 20 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。
- 15 この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 18.1 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の ¹H-NMR から算出した水素添加率は 100% であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 12600、M_w/M_n は 1.39 であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [A]' / [B] の組成比は 40 / 30 / 30 であった。
- 20

実施例 18

- 25 窒素下で磁気攪拌装置を具備した 500 ml のオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして 5-オキサペンタシクロ [7.4.0.0^{3,7}.1^{2,8}.1^{10,13}] -ペンタデク-11-エン-4-オン (10.81 g, 50.0 mmol) および 5-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニル-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (11.82 g, 50.0 mmol) を THF 250 ml に溶解した。これに連鎖移動剤として 1-ヘブテン (0.64 ml, 6.5

mmol) および開環メタセシス重合触媒として $W(N-2,4,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(PMe_3)$ (328mg、0.50mmol) を加え室温で5時間反応させた。その後、ペンチルアルデヒド (258mg、3.0mmol) を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

- 5 この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して20.8gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

- その後、500mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末15.0gをTHF (300ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (9.5mg、0.01mmol) とトリフェニルアミン (4.9mg、0.02mmol) のTHF (30ml) 溶液を加え、水素圧10.0MPa、80℃で42時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を12.3g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量Mnは8450、Mw/Mnは1.29であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] の組成比は
- 15
- 20 50/50であった。

実施例19

- 窒素下で磁気攪拌装置を具備した500mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド (11.41g、75.0mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルトetraシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン (7.51g、25.0mmol) および8-(2'-エチル-2'-ノルボルニルオキシ)カルボニルトetraシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン (8.16g、25.0mmol) をTHF 300mlに溶解した。これに連鎖移動剤として1,5-ヘキサジエン (1.04ml、9.0mmol) および開
- 25

環メタセシス重合触媒として $W(N-2, 6-iPr_2C_6H_3)(CHCMe_3)(OBu^t)_2(PMe_3)$ (652 mg、1.00 mmol) を加え室温で5時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (432 mg、6.0 mmol) を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

- 5 この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して25.1 gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

- その後、1000 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.0 gをTHF (350 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス (トリメチルホスフィト) ルテニウム (44.8 mg、0.10 mmol) とトリエチルアミン (15.2 mg、0.15 mmol) のTHF (200 ml) 溶液を加え、水素圧10.0 MPa、70°Cで20時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を8.8 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は10.0%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量Mnは8330、Mw/Mnは1.44であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [A]' / [B] の組成比は20 / 20 / 60であった。
- 20

実施例20

- 窒素下で500 mlのシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド (2.43 g、16 mmol) と8-(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニル-8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1.2, 5.1.7, 1.0] -3-ドデセン (7.55 g、24 mmol) をテトラヒドロフラン200 mlに溶解した。これに開環メタセシス重合触媒として $W(N-2, 6-iPr_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OC(CF_3)_2Me)_2(PMe_3)$ (606 mg、0.70 mmol) を加え室温で30分間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (202 mg、2.80 mmol)
- 25

を加え1時間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して9.13gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

- 5 その後、500mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末9.0gをTHF(250ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(27mg、0.022mmol)とトリエチルアミン(11.3mg、0.108mmol)のTHF(50ml)溶液を加え、水素圧9.0MPa、120℃で16時間水素添加反応を行なった後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を7.4g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは28,600、M_w/M_nは1.07であった。また、得られた重合体の構造単位[A]/[B]の組成比は60/40であった。
- 10
- 15

実施例21

- 窒素下で500mlのシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロфтаリド(4.56g、30.0mmol)と8-[(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルメチレン]テトラシクロ[4.4.0.1.2,5.1.7,10]-3-ドデセン(6.29g、20.0mmol)をテトラヒドロフラン200mlに溶解した。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OC(CF₃)₂Me)₂(PMe₃)(606mg、0.70mmol)を加え室温で30分間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(202mg、2.80mmol)を加え1時間攪拌し、反応を停止させた。
- 20
- 25

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して9.98gの開環メタセシ

ス重合体粉末を得た。

その後、500 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 9.0 g を THF (250 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (61 mg、0.05 mmol) とトリエチルアミン (10.1 mg、0.10 mmol) の THF (50 ml) 溶液を加え、水素圧 9.0 MPa、90°C で 16 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 8.0 g 得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は 100% であり、GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量 M_n は 34,100、 M_w/M_n は 1.09 であった。また、得られた重合体の構造単位 [A] / [B] の組成比は 40 / 60 であった。

15 実施例 22

窒素下で 500 ml のシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして 3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロジメチルフタリド (1.08 g、6.0 mmol) と 8,9-ジ [(1'-エチルシクロペントキシ) カルボニル] テトラシクロ [4.4.0.1.2,5.1.7,1.0]-3-ドデセン (6.17 g、14.0 mmol) をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解した。これに開環メタセシス重合触媒として $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCM e}_2)(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (206 mg、0.35 mmol) を加え室温で 30 分間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (108 mg、1.50 mmol) を加え 1 時間攪拌し、反応を停止させた。

25 この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して 6.66 g の開環メタセシス重合体粉末を得た。

その後、500 ml のオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末 6.0 g を THF (250 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロ

ロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（36.6 mg、0.03 mmol）とトリエチルアミン（10.1 mg、0.10 mmol）のTHF（50 ml）溶液を加え、水素圧9.0 MPa、100℃で16時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体
5 水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を5.4 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量Mnは26,900、Mw/Mnは1.06であ
10 った。また、得られた重合体の構造単位[A] / [B]の組成比は30 / 70であった。

実施例23

窒素下で磁気攪拌装置を具備した1000 mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド（1
15 8.26 g、120.0 mmol）と8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン（31.24 g、120.0 mmol）をテトラヒドロフラン（550 ml）に溶解した。これに連鎖移動剤として1,5-ヘキサジエン（1.6 ml、14.0 mmol）および開環メタセシス重合触媒としてMo（N-2,6-iPr₂C₆H₃）（CHCM
20 e₃）（OC（CF₃）₂Me）₂（950 mg、1.20 mmol）を加え攪拌下室温で2時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド（433 mg、6.0 mmol）を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して44.4 gの開環メタセシ
25 ス重合体粉末を得た。

その後、1000 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末40.0 gをTHF（400 ml）に溶解して、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（20 mg、0.02 mmol）のTHF（40 ml）溶液を加え、水素圧6.0 MPa、1

- 0.0℃で20時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を37.9g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量M_nは8090、M_w/M_nは1.36であった。また、得られた重合体の構成単位[B] / [E]の組成比は50 / 50であった。

実施例24

- 10 実施例23において得られた開環メタセシス重合体水素添加物20.0gを2000mlナス形フラスコ中でトリフルオロ酢酸5.0mlのトルエン1000ml溶液に加え、70℃で3時間攪拌し、溶媒留去の後、さらにTHFに溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル分解した開環メタセシス重合体水素添加物18.4gを得た。得られた重合体の構成単位[B] / [D] / [E]の組成比は50 / 13 / 37であり、GPCで測定した数平均分子量M_nは8040、M_w/M_nは1.36であった。

実施例25

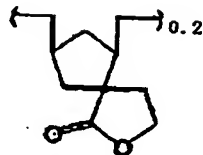
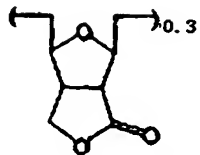
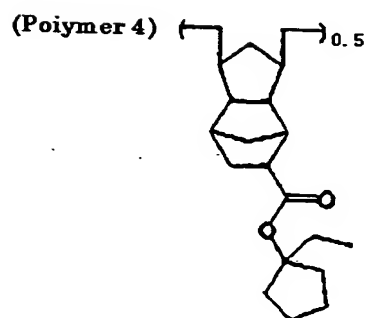
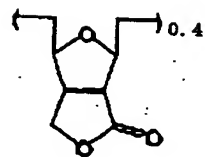
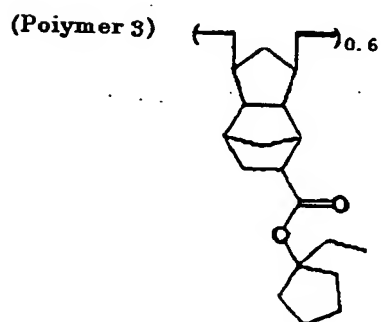
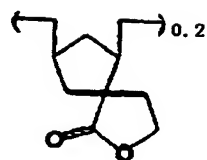
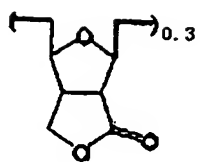
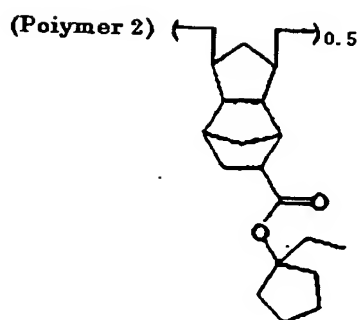
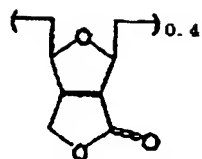
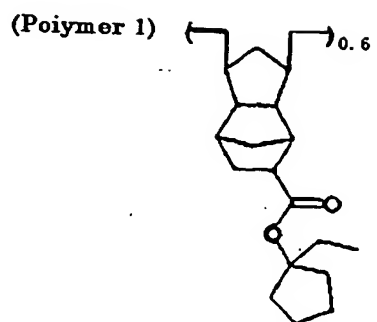
- 窒素下で磁気攪拌装置を具備した1000mlのオートクレーブに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロジメチルфтаリド(21.62g、120.0mmol)と6,6-ジメチル-5-オキサペンタシクロ[7.4.0.0^{3,7}.1^{2,8}.1^{10,13}]-ペンタデク-11-エン-4-オン(29.32g、120.0mmol)をテトラヒドロフラン(550ml)に溶解した。これに連鎖移動剤として1,5-ヘキサジェン(1.6ml、14.0mmol)および開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(950mg、1.20mmol)を加え攪拌下室温で2時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(433mg、6.0mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

この開環メタセシス重合体溶液をメタノール中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して47.7gの開環メタセシ

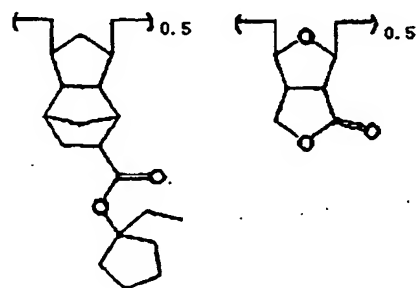
ス重合体粉末を得た。

- その後、1000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末40.0gをTHF(400ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(20mg、
5 0.02mmol)のTHF(40ml)溶液を加え、水素圧6.0MPa、100℃で20時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を36.4g得た。得られた開環メタ
10 セシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の数平均分子量Mnは7940、Mw/Mnは1.31であった。また、得られた重合体の構造単位[B] / [B']の組成比は50/50であった。

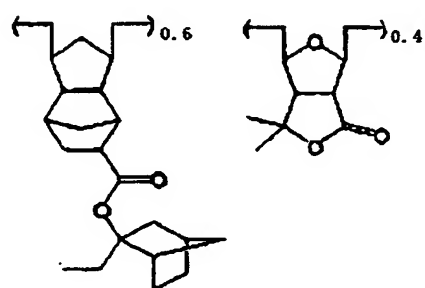
- 次に、本発明の開環メタセシス重合体水素添加物(Polymer 1~24)をレジ
15 スト材料として用いた場合の効果を、参考例により示す。



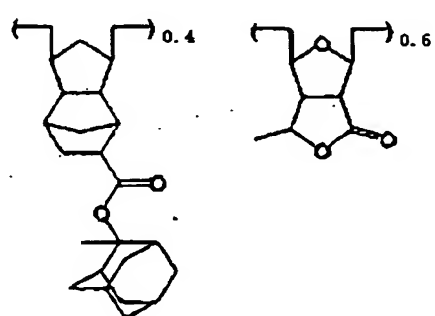
(Polymer 5)



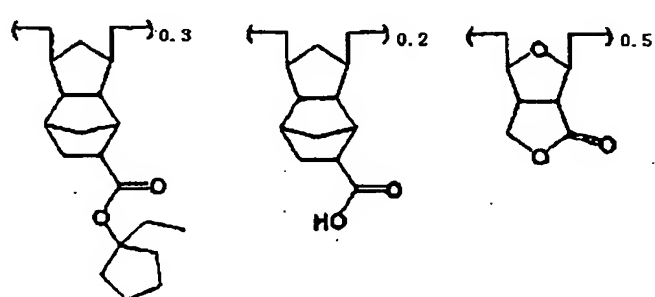
(Polymer 6)



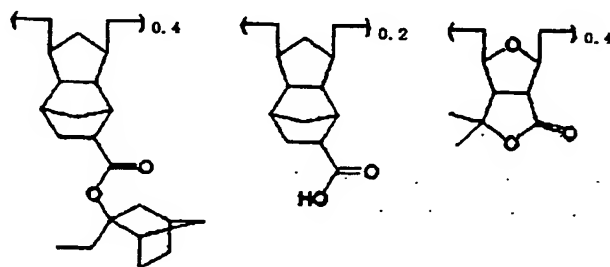
(Polymer 7)



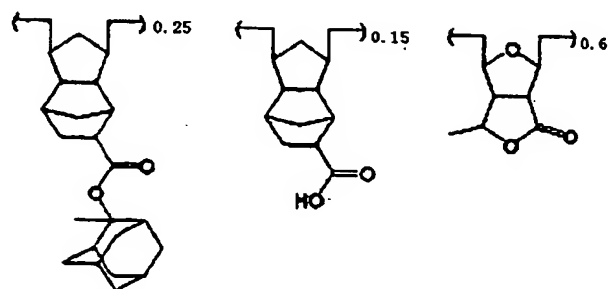
(Polymer 8)



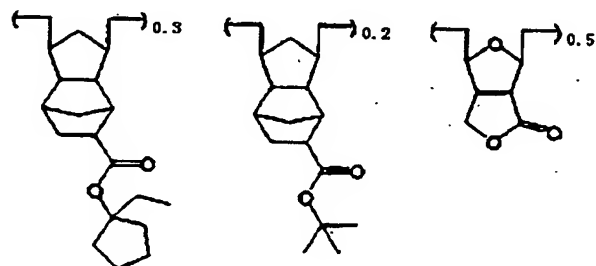
(Polymer 9)



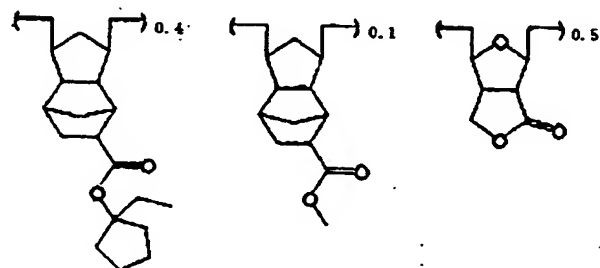
(Polymer 10)



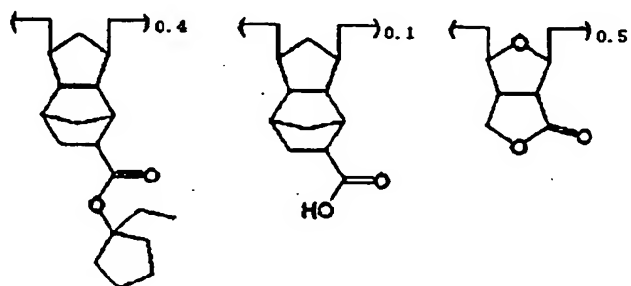
(Polymer 11)



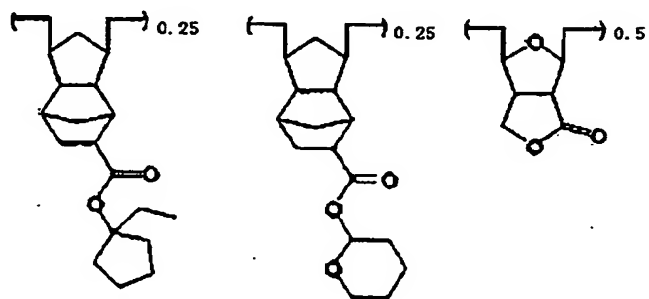
(Polymer 12)



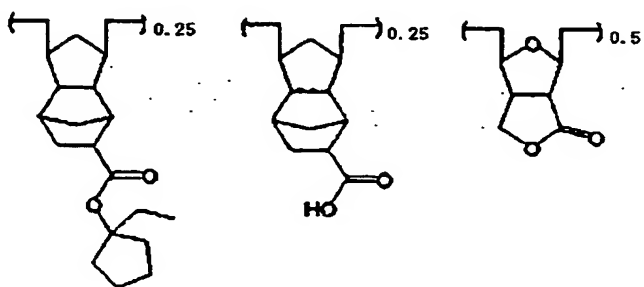
(Polymer 13)



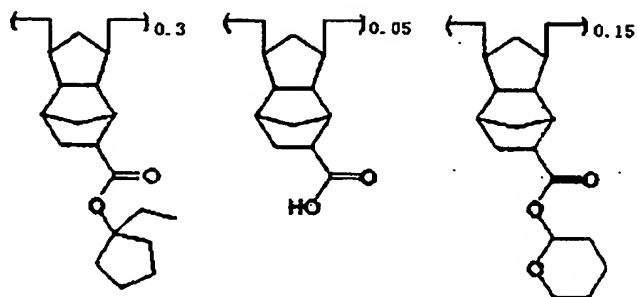
(Polymer 14)



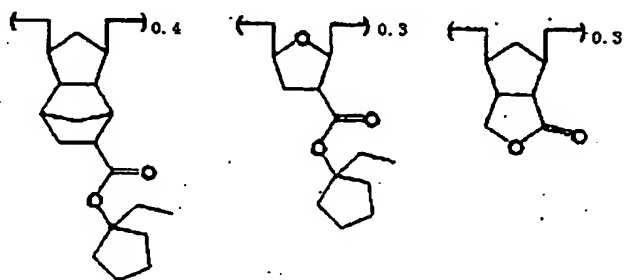
(Polymer 15)



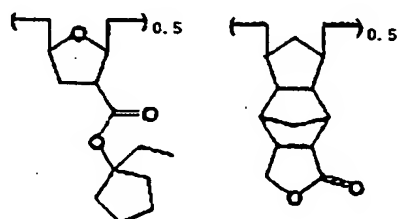
(Polymer 16)



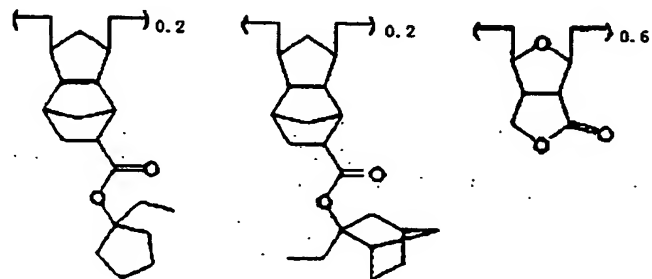
(Polymer 17)



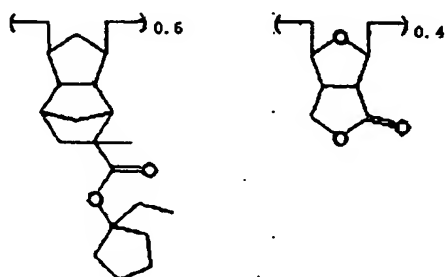
(Polymer 18)



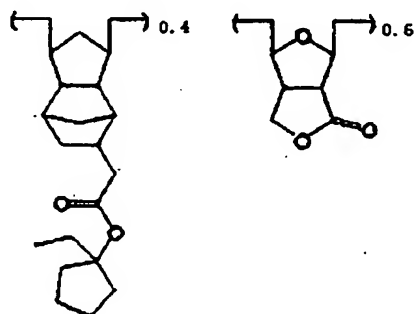
(Polymer 19)



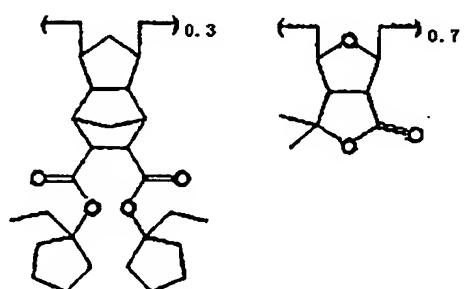
(Polymer 20)



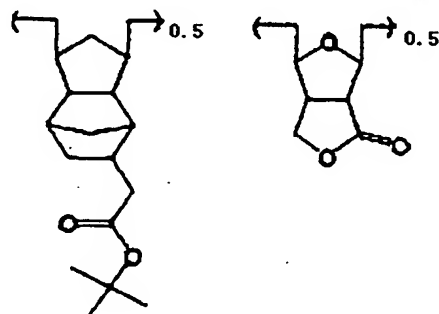
(Polymer 21)



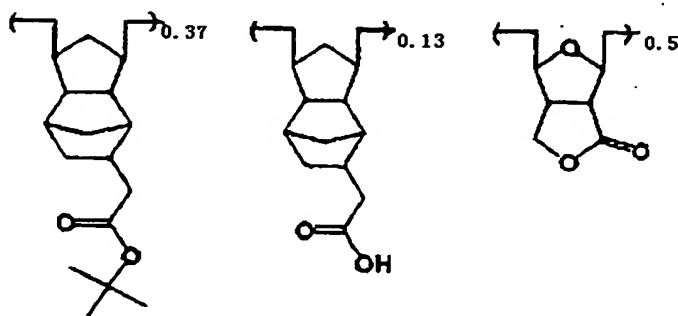
(Polymer 22)



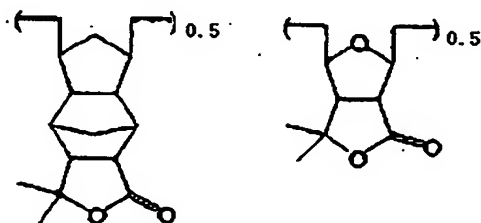
(Polymer 23)



(Polymer 24)



(Polymer 25)

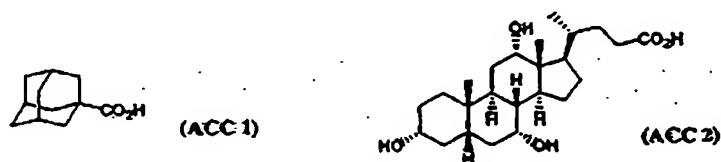
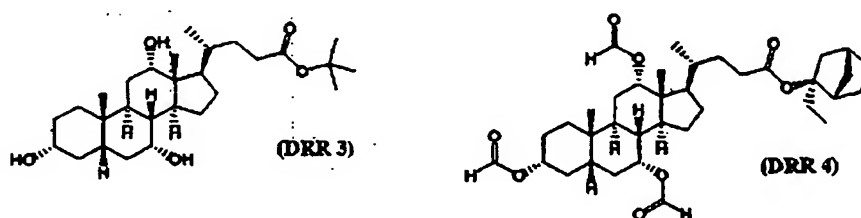
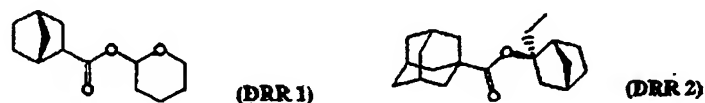
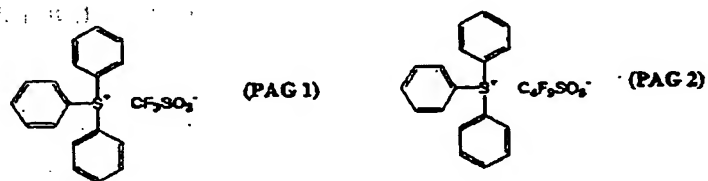


[参考例 I]

本発明のレジスト材料について、KrFエキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

5 [参考例 I-1 ~ 12] レジストの解像性の評価

上記式で示されるポリマー (Polymer 1, 2) をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤 (PAG 1, 2)、下記式で示される溶解制御剤 (DRR 1 ~ 4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物 (ACC 1, 2) 及び溶剤を、表 1 に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター (孔径 $0.2 \mu m$) で濾過し、レジスト材料とした。



- レジスト液を反射防止膜（日産化学社製DUV30、55nm）を塗布したシリコンウェハー上へ回転塗布し、130℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ485nmのレジスト膜を形成した。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA=0.5）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウェハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.30μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量（最適露光量=E_{op}、mJ/cm²）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとした。

各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1において、溶剤及び

塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.05重量%含むものを用いた。

5 表1

10

15

20

参考例	樹脂 (部)	酸発 生剤 (部)	溶剤 制御剤 (部)	塩基性 化合物 (部)	溶剤 (部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像 度 (μ m)	形状
1-1	Polymer 1 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	CyHO (640)	17.0	0.24	矩形
1-2	Polymer 2 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	CyHO (640)	18.5	0.24	矩形
1-3	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TBA (0.078)	CyHO (640)	17.5	0.24	矩形
1-4	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TEA (0.063)	CyHO (640)	18.0	0.22	矩形
1-5	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TMMEA (0.118)	CyHO (640)	18.0	0.22	矩形
1-6	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TMMEA (0.173)	CyHO (640)	18.5	0.22	矩形
1-7	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR1 (10)	TEA (0.063)	CyHO (640)	15.5	0.24	矩形
1-8	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR2 (10)	TEA (0.063)	CyHO (640)	16.0	0.24	矩形
1-9	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR3 (10)	TEA (0.063)	CyHO (640)	18.5	0.24	矩形
1-10	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR4 (10)	TEA (0.063)	CyHO (640)	17.0	0.22	矩形
1-11	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)	ACC1 (4)	TEA (0.063)	CyHO (640)	16.5	0.24	矩形
1-12	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)	ACC2 (4)	TEA (0.063)	CyHO (640)	17.0	0.24	矩形

CyHO：シクロヘキサノン

TBA：トリブチルアミン

25 TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

TMMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

表1の結果より、本発明のレジスト材料が、KrFエキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

[参考例 I I]

本発明のレジスト材料について、ArFエキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。

[参考例 I I-1~22] レジストの解像性の評価

- 5 上記と同様に、表2に示す組成でレジスト材料を調製した。

- レジスト液を反射防止膜（日産化学社製ARC25、77nm）を塗布したシリコンウエハー上へ回転塗布し、130℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ375nmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。
- 10 現像済ウエハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量（最適露光量=E_op、mJ/cm²）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとした。
- 15

各レジストの組成及び評価結果を表2に示す。なお、表2において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.01重量%含むものを用いた。

表2

参考例	樹脂 (部)	酸発 生剤 (部)	塩基性 化合物 (部)	溶剤 (部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像 度 (μm)	形状
11-1	Polymer 1 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	19.0	0.19	矩形
11-2	Polymer 2 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	20.0	0.18	矩形
11-3	Polymer 3 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	24.0	0.21	矩形
11-4	Polymer 4 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	18.0	0.18	矩形
11-5	Polymer 5 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	17.0	0.18	矩形
11-6	Polymer 6 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	15.0	0.17	矩形
11-7	Polymer 7 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	19.0	0.18	若干 T-トップ
11-8	Polymer 8 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	16.0	0.17	矩形
11-9	Polymer 9 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	15.0	0.17	矩形
11-10	Polymer 10 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	18.0	0.17	矩形
11-11	Polymer 11 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	20.0	0.19	矩形
11-12	Polymer 12 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	18.0	0.18	矩形
11-13	Polymer 13 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	16.0	0.17	矩形
11-14	Polymer 14 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	14.0	0.18	若干頭丸
11-15	Polymer 15 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	13.0	0.18	若干頭丸
11-16	Polymer 16 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	14.0	0.18	矩形
11-17	Polymer 17 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	17.0	0.19	矩形
11-18	Polymer 18 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	19.0	0.18	矩形
11-19	Polymer 19 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	17.0	0.18	矩形
11-20	Polymer 20 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	18.0	0.20	矩形
11-21	Polymer 21 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	18.0	0.20	矩形
11-22	Polymer 22 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	17.0	0.19	矩形
11-23	Polymer 23 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	24.0	0.21	若干 T-トップ
11-24	Polymer 24 (80)	PAG 2 (1)	TMMEA (0.236)	CyH0 (640)	23.0	0.21	若干 T-トップ

CyHO : シクロヘキサノン

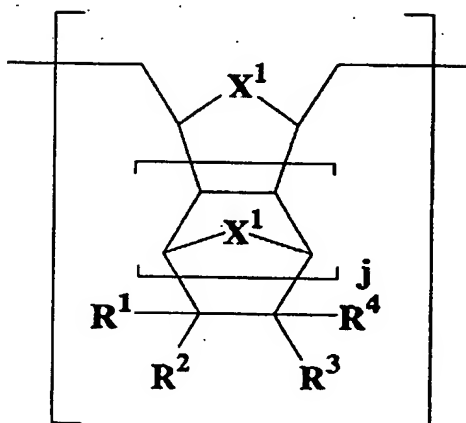
TMMEA : トリスメトキシメトキシエチルアミン

表 2 の結果より、本発明のレジスト材料が、ArFエキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

以上の通り、本発明の開環メタセシス重合体水素添加物及びその製造方法は、耐熱性、耐熱分解性、光透過性等に優れた紫外線や遠紫外線を用いた半導体微細加工用フォトリソに適した重合体であり、工業的に極めて価値がある。

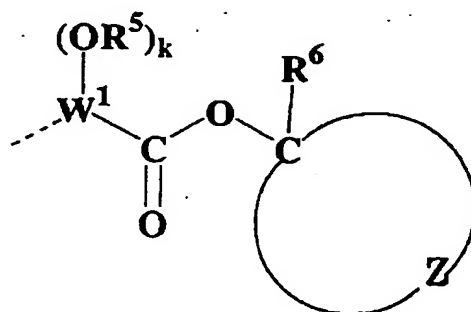
請求の範囲

1. 下記一般式 [1]



[1]

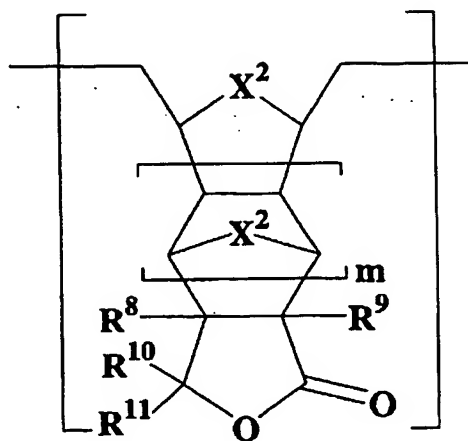
- 5 (式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [2])



[2]

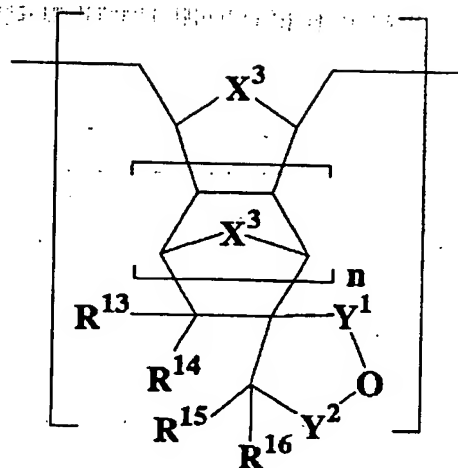
- (式中、鎖線は結合手を示す。 R^5 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^6 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。 W^1 は単結合または炭素数1～10の $k+2$ 価の炭化水素基を示す。 Z は炭素数2～15の2価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。 k は0または1である。)で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直

- 鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルカルボニルオキシ基、炭素数 1
- 5 ～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6～20 のアリアルスルホニルオキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数 3～20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、 X^1 は $-O-$ または $-CR^7_2-$ (R^7 は水素原子または炭素数 1～10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 j は 0 または 1～3 の整数を表す。) で表される構造単位 [A] を所望により含み、
- かつ、下記一般式 [3]



[3]

- (式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^2 は $-O-$ または $-CR^{12}_2-$ (R^{12} は水素原子または炭素数 1～10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 m は 0 または 1～3 の整数を表す。) で表される構造単位 [B] および／または下記一般式 [4]
- 15



[4]

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^3 は $-\text{O}-$ または $-\text{CR}^{17}_2-$ (R^{17} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(\text{C}=\text{O})-$ であり、他方は、 $-\text{CR}^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 n は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位 [C] を少なくとも含み、

かつ、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが $-\text{O}-$ であり、

その構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が $0/100 \sim 99/1$ であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w/M_n) が $1.0 \sim 2.0$ である開環メタセシス重合体水素添加物。

2. 一般式 [1] で表される構造単位 [A] と一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] との構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が $25/75 \sim 90/10$ である請求項1に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

3. 一般式 [1] で表される構造単位 [A] と一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] との構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が $30/70 \sim 85/15$ である請求項1に記載の開環

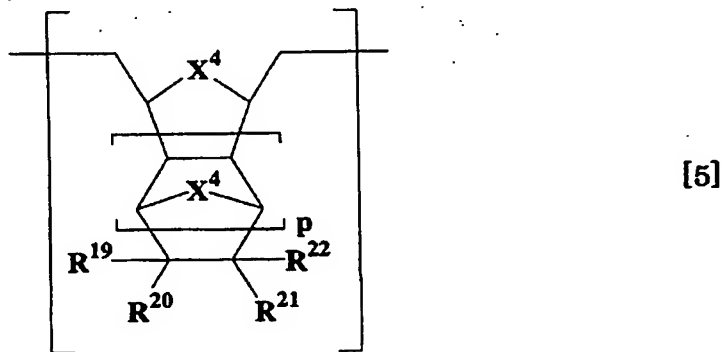
メタセシス重合体水素添加物。

4. 一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である請求項 1 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

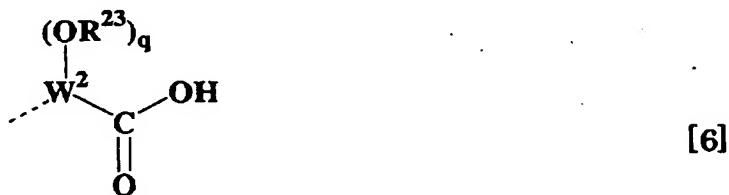
5. 一般式 [1] の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つとして選ばれる一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基が、1-アルキルシクロペンチルエステル、1-アルキルノルボルニルエステルまたは2-アルキル-2-アダマンチルエステルである請求項 1 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

6. 一般式 [2] の W^1 が単結合である請求項 1 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

7. 下記一般式 [5]



- 15 (式中、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [6])



(式中、鎖線は結合手を示す。 R^{23} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアル

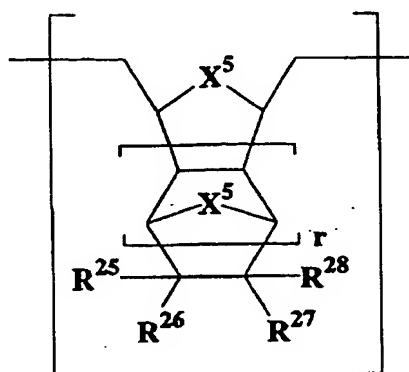
- コキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 W^2 は単結合または炭素数1～10の $k+2$ 価の炭化水素基を示す。 q は0または1である。)で表されるカルボン酸基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、 X^4 は $-O-$ または $-CR^{24}_2-$ (R^{24} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 p は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[D]を所望により含む請求項1に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

8. 一般式[1]で表される構造単位[A]、一般式[3]で表される構造単位[B]および一般式[4]で表される構造単位[C]に対する一般式[5]で表される構造単位[D]の構成モル比 $([A] + [B] + [C]) / [D]$ が $100/0 \sim 20/80$ である請求項7に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

9. 一般式[5]の X^4 が、 $-O-$ または $-CH_2-$ である請求項7に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

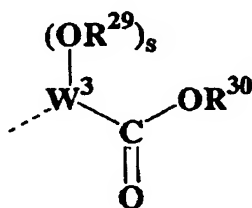
10. 一般式[6]の W^2 が単結合である請求項7に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

- 25 11. 下記一般式[7]



[7]

(式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ のうち少なくとも一つが、下記一般式[8])



[8]

- (式中、鎖線は結合手を示す。 R^{29} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^{30} は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基を示す。 W^3 は単結合または炭素数1～10の $k+2$ 価の炭化水素基を示す。 s は0または1である。)で表されるカルボン酸エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖

状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数 3 ～ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、 X^5 は—O—または— CR^{31}_2 — (R^{31} は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 r は 0 または 1 ～ 3 の整数を表す。) で表される構造単位 [E] を所望により含む請求項 1 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

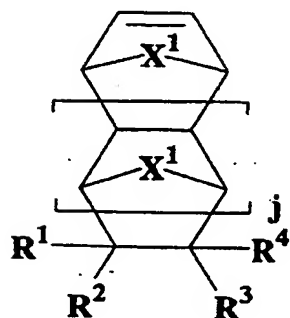
12. 一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] に対する一般式 [7] で表される構造単位 [E] の構成モル比 $([A] + [B] + [C]) / [E]$ が 100/0 ～ 40/60 である請求項 11 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

13. 一般式 [7] の X^5 が、—O—または— CH_2 —である請求項 11 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

14. 一般式 [7] の W^3 が単結合である請求項 11 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

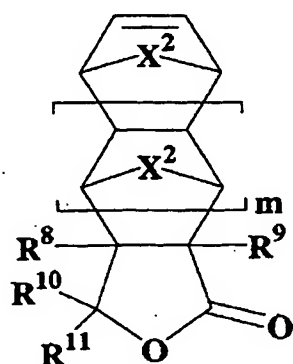
15. GPC で測定したポリスチレン換算の数平均分子量が 500 ～ 200,000 である請求項 1 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

16. 下記一般式 [9]



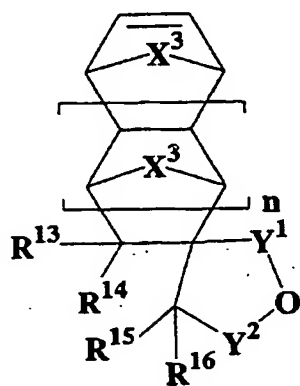
[9]

20 (式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、および j は請求項 1 に記載の一般式 [1] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を所望により用い、下記一般式 [10]



[10]

(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、および m は請求項 1 記載の一般式 [3] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体および／または下記一般式 [11]



[11]

- 5 (式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 および n は請求項 1 記載の一般式 [4] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を少なくとも用い、かつ一般式 [9] の X^1 、一般式 [10] の X^2 、および一般式 [11] の X^3 のうち少なくとも 1 つが $-O-$ であり、これらを開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする、請求項 1 記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。
- 10

17. 一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体と、一般式 [10] で表される環状オレフィン単量体および一般式 [11] で表される環状オレフィン単量体との仕込みモル比が $0/100 \sim 99/1$ である請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

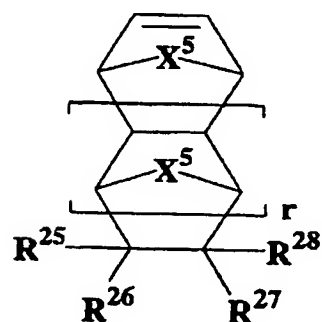
- 15 18. 一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体と、一般式 [10] で表される環状オレフィン単量体および一般式 [11] で表される環状オレフィ

ン単量体との仕込みモル比が 2.5 / 7.5 ~ 9.0 / 1.0 である請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

19. 一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体の X^1 、一般式 [10] で表される環状オレフィン単量体の X^2 、および一般式 [11] で表される環状オレフィン単量体の X^3 のうち少なくとも 1 つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

20. 一般式 [9] の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つとして選ばれる一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基が 1-アルキルシクロペンチルエステル、1-アルキルノルボルニルエステルまたは 2-アルキル-2-アダマンチルエステルである請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

21. 水素添加後、一般式 [2] における環状アルキルの三級エステル基の少なくとも一部を、カルボン酸基に分解する請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。
22. 更に、下記一般式 [12]



[12]

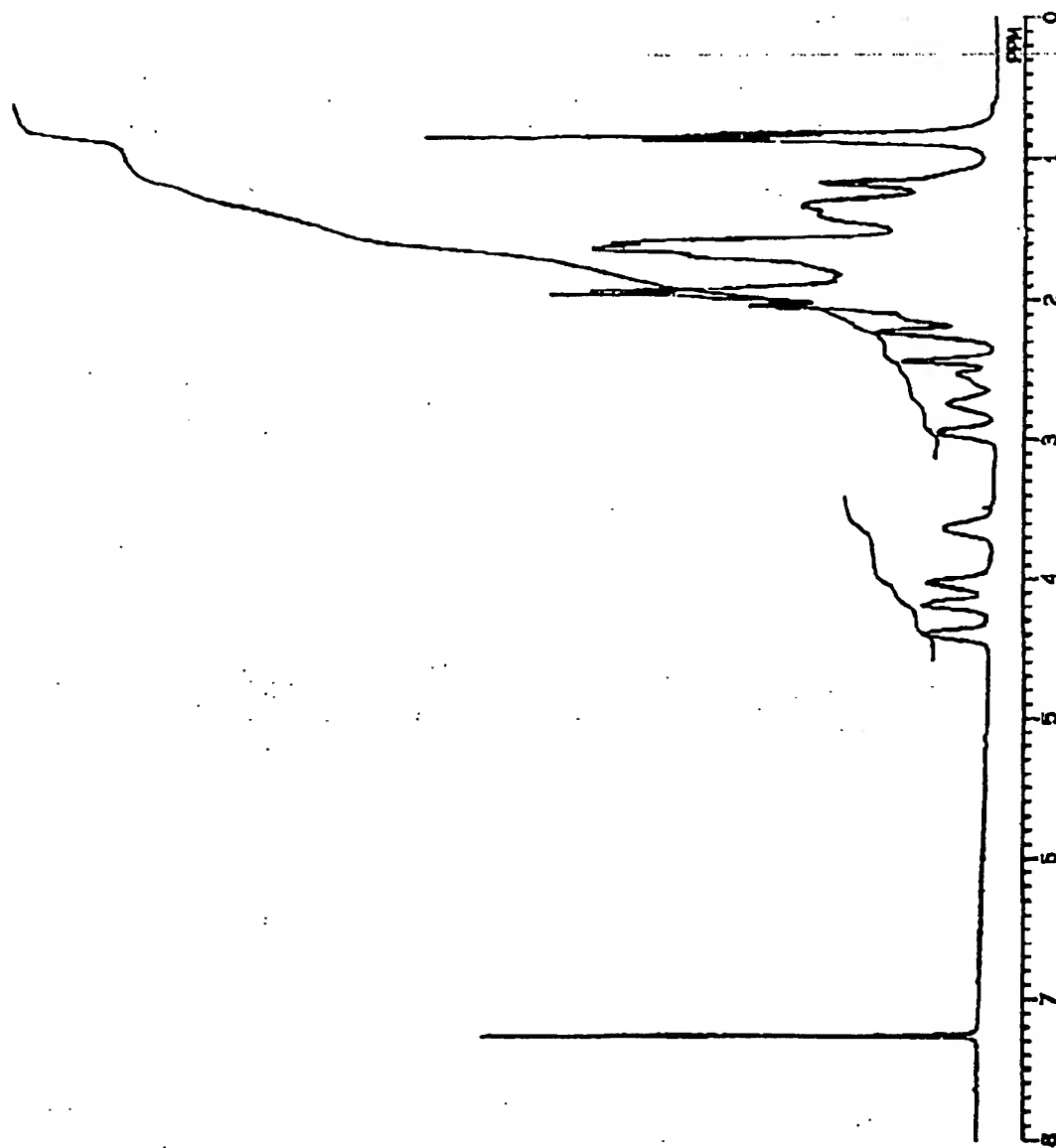
(式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ 、 X^5 、および r は請求項 11 に記載の一般式 [7] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を用いる請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

23. 水素添加後、エステル基の少なくとも一部を、カルボン酸基に分解する請求項 22 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

24. 開環メタセシス触媒がリビング開環メタセシス触媒である請求項 16 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

25. オレフィンまたはジエンの存在下にリビング開環メタセシス触媒で重合する請求項16に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

FIG. 1



Page 101 of 101

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G61/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G61/06-61/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-327144, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), column 1, lines 2 to 25 (Family: none)	1-25
A	JP, 11-171982, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), column 1, lines 2 to 20 (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 July, 2001 (09.07.01)

Date of mailing of the international search report

17 July, 2001 (17.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Page 1 of 1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C08G61/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C08G61/06-61/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-327144 A (富士写真フイルム株式会社) 26. 11月. 1999 (26. 11. 99)、第1欄、第2-2 5行 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 11-171982 A (三井化学株式会社)、29. 6 月. 1999 (29. 06. 99)、第1欄、第2-20行 (ファ ミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 07. 01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 MCI01P113A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/03139	国際出願日 (日.月.年) 12.04.01	優先日 (日.月.年) 13.04.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G61/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G61/06-61/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-327144 A (富士写真フイルム株式会社) 26. 11月. 1999 (26. 11. 99)、第1欄、第2-2 5行 (ファミリーなし)	1-25
A	J P 11-171982 A (三井化学株式会社)、29. 6 月. 1999 (29. 06. 99)、第1欄、第2-20行 (ファ ミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
09. 07. 01

国際調査報告の発送日
17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327144
(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G08L 65/00
H01L 21/027
// C08G 61/08

(21)Application number : 10-132290
(22)Date of filing : 14.05.1998

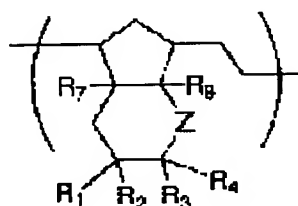
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : KAWABE YASUMASA
SATO KENICHIRO
AOSO TOSHIKI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

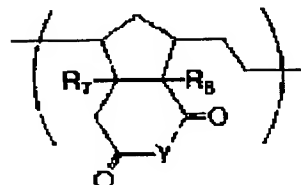
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive composition having a high sensitivity to an ArF eximer laser beam and a sufficient dry etching resistance by containing resin containing a polymer including a specified structure as a structure unit and optical acid generating agent.

SOLUTION: This composition contains a compound generating acid when being irradiated with an active optical beam or radiation, and resin having a divalent multi-ring fat ring type unit in the principal chain in its polymer. In the formulae, R1-R4 are independently hydrogen atom, halogen atom, group dissolved by the action of acid, or -Z-COOR5, respectively, and R5 is hydrogen atom or alkyl group, Z is single bond, or -CH2- group, R7, R8 are independently hydrogen atom or methyl group, respectively, Y is oxygen atom, sulfur atom or -N(R6)- group, R6 is hydrogen atom, alkyl group, group dissolved with the action of acid, or -X-COOR5 group.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-327144

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/039
C 0 8 L 65/00
H 0 1 L 21/027
// C 0 8 G 61/08

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 L 65/00
C 0 8 G 61/08
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-132290

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月14日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

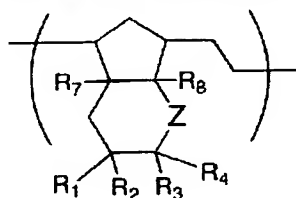
【課題】 深紫外線、特にA r Fエキシマレーザー光に
対して高い感度を有し、解像力、レジストプロファイル
が優れるとともに、十分なドライエッチング耐性を備
え、かつ、基板からの剥離が起こらないレジストパター
ンを形成し得る、優れたポジ型感光性組成物を提供す
ること。

【解決手段】 活性光線または放射線の照射により酸を
発生する化合物、及び特定の構造の2価の多環型の脂環
式単位を重合体の主鎖に有する樹脂を含有するポジ型感
光性組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 下記一般式(I)又は一般式(II)で表される2価の多環型の脂環式単位を



一般式(I)

上記一般式(I)又は一般式(II)において、

R₁ ~ R₄ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、環状アルキル基あるいはアルコキシ基、酸の作用により分解する基、または -Z-COOR₅ を表す。また R₁ ~ R₄ のうち少なくとも2つが結合して、-Z-C(=O)-Y-C(=O)- で表されるような2価の結合基を形成して環を形成してもよい。R₅ は水素原子又はアルキル基を表し、Z は単結合、あるいは -CH₂- 基を表す。R₇、R₈ は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。また、Y は酸素原子、硫黄原子又は -N(R₆)- 基を表し、R₆ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、酸の作用により分解する基、または -Z-COOR₅ 基を表す。

【請求項2】 前記樹脂が酸の作用により分解する基を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【請求項4】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

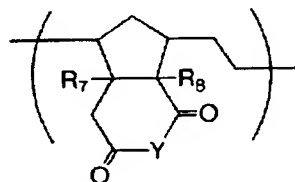
【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関し、更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、

重合体の主鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



一般式(II)

さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料—ULSIに向けた微細加工—」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】 特にArFエキシマレーザが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザ露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えば、ノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環は、ArFエキシマレーザ光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】 レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして、芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えば、ポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このように、ArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング



耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことが、Proc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年、同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0005】元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカンジメチレン基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0006】さらに、特開平9-325498号には、シクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに、特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、W097/33198、EP794458、EP789278号には、ジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。しかしながら、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるために、従来、レジストの現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

【0007】このようなレジストの疎水化に対応するため、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶剤を混ぜるなどの検討がなされ、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジスト自体の改良というアプローチでは、親水性基の導入により疎水的な脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。一般的には、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体を脂環式炭化水素

基を有する単量体と共重合させるという対応を取ってきたが、カルボン酸の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらに、レジストの膜べりが顕著になったりするなどの問題が多く、上記課題の解決には至っていない。更に、特開平7-234511号においては、HEMAやアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより、現像性解決を試みているが、結果は解決を見ずに全く不十分に終わっている。

【0008】また最近では、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 9, 509(1996)やJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 545(1997)に記載されているようにメバロニックラクトン等のラクトン構造に着目した基板密着性改善が検討されている。しかし、現像性確保のためプロセスの煩雑化となるオーバーコート層を必要とするなど現像性が不十分であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。また、特開平8-289626号では分子内にカルボン酸基と脂環式炭化水素部位を同時に有する単量体の検討がなされており、ドライエッチング耐性と現像性、基板密着性の改良が図られたが、極端に現像液溶解性が高いことに由来した基板密着性と標準現像液適性の欠落などの課題に突きあたっている。

【0009】さらに、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 561(1997)に記載されているようなアルコール性水酸基を有する脂環式炭化水素単量体を共重合させることによる改良が図られているもののまだ満足のいくレベルには達していない。ノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基を導入した報告(J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 529(1997), J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, 521(1997))がなされたが現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られなかった。これらの基本的なレジスト性能とは別に、脂環式環状構造を主鎖に有する樹脂をレジストに用いた場合、膜厚依存性が悪化する場合があった。膜厚依存性とは、ある特定の膜厚で解像力が大きく劣化したり、また、レジストパターン形状が悪化することをいう。このように、ArFエキシマレーザー光の深紫外線に対して高い透明性を有するとともに、高いドライエッチング耐性を備え、アルカリ現像液に対して均一に溶解し、且つ基板との密着性に優れ、しかも膜厚依存性の良好な感光性組成物は未だ得られていなかった。

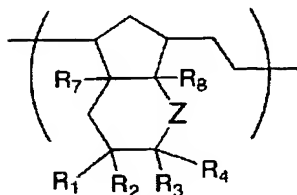
【0010】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して高い感度を有し、解像力、レジストプロファイルが優れるとともに、十分なドライエッチング耐性を備え、かつ、基板からの剥離が起こらないレジストパターンを形成し得る、優れたボジ型感光性組成物を提供することにある。



【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意研究した結果、特定の構造を構造単位として含む重合体を含有する樹脂と光酸発生剤の組み合わせによって目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、本発明は、下記構成によって達成される。



一般式 (I)

【0013】（上記一般式 (I)）又は一般式 (II)）において、 $R_1 \sim R_4$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、環状アルキル基あるいはアルコキシ基、酸の作用により分解する基、または $-Z-COOR_5$ を表す。また $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも2つが結合して、 $-Z-C(=O)-Y-C(=O)-$ で表されるような2価の結合基を形成して環を形成してもよい。 R_5 は水素原子又はアルキル基を表し、 Z は単結合、あるいは $-CH_2-$ 基を表す。 R_7 、 R_8 は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。また、 Y は酸素原子、硫黄原子又は $-N(R_6)-$ 基を表し、 R_6 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、酸の作用により分解する基、または $-Z-COOR_5$ 基を表す。

(2) 前記樹脂が酸の作用により分解する基を有することを特徴とする前項 (1) 記載のポジ型感光性組成物。

(3) さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする前項 (1) 記載のポジ型感光性組成物。

(4) 露光光源として、220 nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする前項 (1) ~ (3) のいづれかに記載のポジ型感光性組成物。

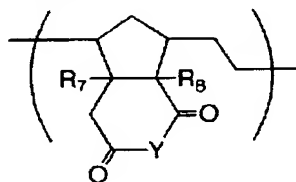
【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明の一方の構成成分 (B) の樹脂について説明する。上記一般式 (I)）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 における酸の作用により分解する基（酸分解性基ともいう）としては $-(CH_2)_n-COOR_a$ 基もしくは $-(CH_2)_n-OCO R_b$ 基が挙げられる。ここで R_a は、炭素数2~20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、 t -ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。 R_b としては、テトラヒドロフラニル基、テトラ

(1) (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I)）又は一般式 (II)）で表される2価の多環型の脂環式単位を重合体の主鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0012】

【化2】



一般式 (II)

ヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。 n は0又は1を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。

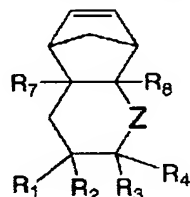
【0015】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 における環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0016】上記アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基等を、そして、アシルオキシ基としては、アセトキシ基をそれぞれ挙げることができる。 R_5 、 R_6 におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。 Y としては、酸素原子が好ましい。

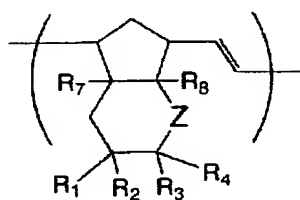
【0017】本発明における樹脂は、下記的一般式 (II)）又は (IV)）で表されるノルボルネン誘導体、ノルボ



ルナジエン誘導体、および環状オレフィン類を開環重合し、下記一般式 (V) 又は (VI) で表される重合体を得、その後、この重合体を水素化することで得られる。また、酸無水物誘導体の場合は、開環重合、水素化した後、必要に応じてアルカリ化合物で処理して得るアルカ



一般式 (III)



一般式 (V)

【0019】 (一般式 (III) ~ (VI) における、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、 Z 、 Y は、前記一般式 (I)、(II) の定義に同じ。)

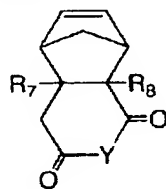
本発明において、出発物質として使用される一般式 (III) 又は (IV) で表される単量体は、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のジエン類とカルボキシル基を含有するビニル系化合物、カルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物、 N -置換、もしくは未置換の環状イミド系化合物等をDiels-Alder 反応させることで合成できる (H.L.Holmes 著, Organic Reactions, Vol. 4, p60 ~ 173 (1948))。

【0020】カルボキシル基を含有するビニル系化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば炭素数が1~8のアルキルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸テトラヒドロピラニル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタク

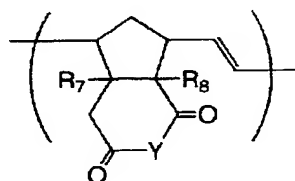
リ処理物を酸で変性することにより酸無水物を開環しても良く、この開環した酸無水物をさらに変性しても良い。

【0018】

【化3】



一般式 (IV)



一般式 (VI)

リル酸メトキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシルエチル、メタクリル酸アダマンチルオキシエトキシエチル、メタクリル酸アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチル、メタクリル酸1-パラメンチル、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシル、メタクリル酸メンチル、クロトン酸メチルなどが挙げられる。

【0021】カルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水 α -メチルグルタコン酸等が挙げられる。 N -置換、もしくは未置換のイミド系化合物の例としては、 N -置換フタルイミド等が挙げられるが、前記シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のジエン類とカルボン酸無水物基を含有するビニル系化合物をDiels-Alder 反応させた後に、1級アミン系化合物を反応させてアミド酸を得、これのイミド化によっても容易に得られる。

【0022】一般式 (III) 又は (IV) で表されるノルボルネン誘導体、ノルボルナジエン誘導体、および環状オレフィン類の開環 (共) 重合は、メタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環 (共) 重合は例えば、W. L. Truettら; J. Am. Chem. Soc., 82, 2337 (1960) や A. Pacrea u; Macromol. Chem., 188, 2585 (1987) および特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子学会編：高分子の合成と反応 (I), 共立出版p375-381 (1992年) や特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/ま



たはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0023】上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステンおよびタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトキシサイドおよびトリエチルアルミニウム-水（モル比1:0:5）が挙げられる。

【0024】開環重合を行なうにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1~20モルの割合で使用される。

【0025】開環（共）重合における重合温度は-40℃~+150℃が好ましく、不活性ガス雰囲気で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロ

ベンゼンのようなハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル系化合物が挙げられる。

【0026】このような開環（共）重合により得られた前記一般式（V）又は（VI）で表される樹脂を水素化反応により、本発明に用いられる樹脂が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。

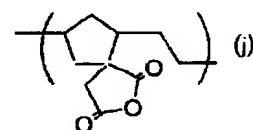
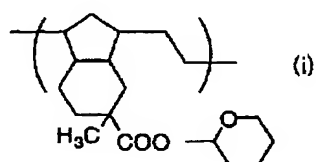
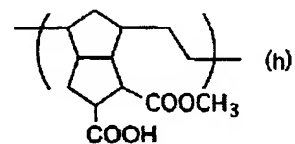
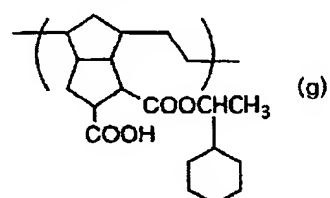
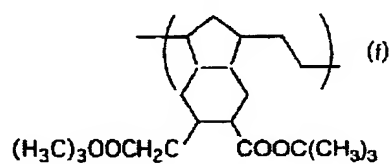
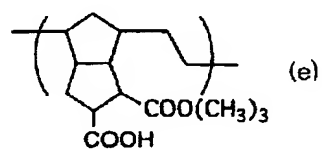
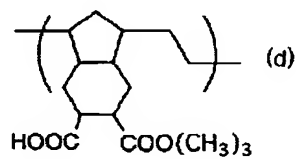
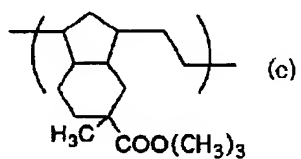
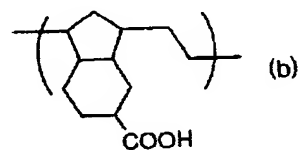
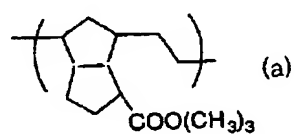
【0027】これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。水素添加反応は、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガス雰囲気下において、温度が0~200℃、好ましくは20~180℃の範囲で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

【0028】以下において、上記のようにして得られる本発明に用いられる（共）重合体の繰り返し単位の例として、下記（a）~（p）を挙げるが、本発明はこれらの例により制限されるものではない。

【0029】

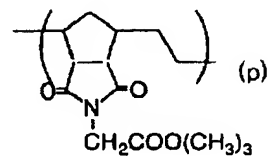
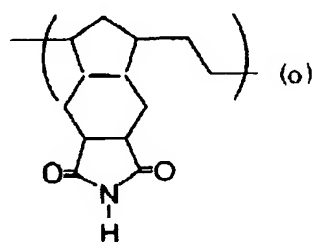
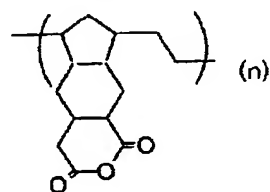
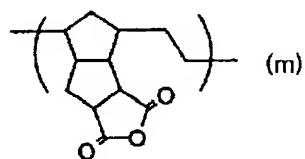
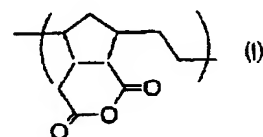
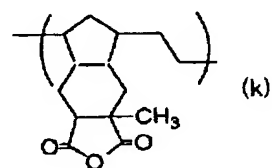
【化4】





【0030】

【化5】





【0031】所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留等の精製処理を行なうのが好ましい。この様にして得られた本発明の樹脂は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィにより、保持時間を分子量既知のポリスチレンを対照として測定し、重量平均分子量を求める。

【0032】本発明における樹脂中、一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位の含有量は、全単量体の繰り返し単位中10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明における樹脂中、酸分解性基を含有する場合、酸分解性基含有繰り返し単位の含有量は、全単量体の繰り返し単位中10~90モル%が好ましく、より好ましくは15~85モル%、更に好ましくは20~80モル%である。

【0033】本発明の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透明性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の開環重合性モノマーを共重合させても良い。これら、他の開環重合性モノマーの例としては、以下に示す環状オレフィン類が挙げられ、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン及びシクロドデセンの様な単環状オレフィン系化合物、1,5-シクロオクタジエン、シクロペンタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、1-クロロ-1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、が、

【0034】また、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2-ニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-t-ブチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(無水ハイミック酸)、2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、1,4,5,8-ジメタノ1,2,3,4,4a,5,8-オクタヒドロナフタリン2,3-ジカルボン酸無水物、ノルボルナジエン、5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-カルボキシメチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-カルボキシシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、が、

【0035】さらに、5-カルボキシt-ブチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、5-メチル-5-カルボキシt-ブチルビシクロ[2,2,1]-2-ヘプテン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシテトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセンの様な炭素-炭素2重結合を2個以上有する非共役環状ポリエン系化合物等が挙げられる。上記のような開環重合性モノマーに相当する繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位に対して、60モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。

【0036】本発明で用いられる樹脂は、重量平均分子量が1500~100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000~70000の範囲、特に好ましくは3000~50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が10000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、分散度(Mw/Mn)は好ましくは1.0~6.0、より好ましくは1.0~4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0037】本発明において、上記樹脂の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。本発明においては、上記本発明における樹脂以外に、必要に応じて、他のポリマーを併用することもでき、この場合の、他のポリマーの好ましい併用範囲は、本発明における樹脂100重量部あたり、70重量部以下、特に好ましくは50重量部以下の範囲である。

【0038】また、本発明における樹脂に酸分解性基を含む場合には、アルカリ可溶性が酸の作用により増大し、分子量が1000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含んでも含まなくてもよいが、樹脂が酸分解性基を含まない場合には、前記低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことが好ましい。即ち、未露光部と露光部でのアルカリに対する溶解速度比を高め、高い解像力を得るためには、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する化合物の添加は有効である。

【0039】次に、本発明のポジ型感光性組成物における(A)成分、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビーム



により酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0040】これらのうち、本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の範囲の波長の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の樹脂との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、J. Org. Chem. Vol. 43, NO. 15, 3055 (1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)を挙げることができる。

【0041】オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0042】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号に記載のジアゾジスルホン類やジアゾケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができ、また、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類及びN-ヒドロキシクシンイミドスルホネート類、さらにはJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 7, No. 3, 423 (1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、これらの化合物を単独で、もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0043】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常0.001~40重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量

%の範囲である。光酸発生剤の添加量が0.001重量%より少ない場合には感度が低くなり、また、添加量が40重量%より多い場合には光吸収が高くなりすぎて、プロファイルの劣化やプロセス(特にバーク)マージンが狭くなるので好ましくない。

【0044】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて酸分解性溶解阻止化合物、有機塩基性化合物、および現像液に対する溶解性を促進する作用のある化合物を含有させることができる。本発明で使用される低分子の酸分解性溶解阻止化合物としては、220nm以下の波長の光に対する透過性や耐ドライエッチング性、耐熱性を低下させない化合物が好ましい。例えばProc. SPIE, 2724, 355 (1996)や特開平8-15865号、US5310619号、US5372912号に記載されているような酸分解性基を含有するコール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体や、酸分解性基を含有するアビエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなものも、また好ましく用いることができる。

【0045】また、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの波長の光に対する透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。本発明において、上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常1~50重量%の範囲であり、好ましくは3~40重量%、更に好ましくは5~30重量%の範囲である。

【0046】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進する化合物を含有することができる。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性が強い化合物が挙げられるが、なかでも、含窒素塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物はおもに酸補足剤やレジストの経時安定性、密着性質の向上という目的で添加される。

【0047】例えば、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平7-120929号、特開平9-274312号、特表平7-508840号記載の塩基性化合物が挙げられ、気化したり昇華したりしないものが好適に用いられる。これらの中で1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、N-メチルホルムアミド、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類が特に好適に用いられる。

【0048】また、特開平6-242606号、特開平6-242605号、特開平8-110635号等に記載の塩基性のアンモニウム



塩やスルホニウム塩、またはベタインなどの内部塩も用いることができる。これらのなかで、ビリジニウムp-ートルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルビリジニウムp-ートルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-ートルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクテート等が特に好適に用いられる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上の組み合わせで用いられる。

【0049】含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では、上記含窒素塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、10重量部を越えると、感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。

【0050】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類または、特開平3-179355号、特開平5-181279号、特開平9-6001号、特開平9-274318号、US5374500号、DE4214363号記載のカルボキシ基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、特願平9-279071号記載のスルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

【0051】これらの内、220nmの波長の光に対する透過性を悪化させない溶解促進性化合物が好ましく、例えばステロイド類、ノルステロイド類、テルペノイド類が好ましく、特にアダマンタンカルボン酸、コール酸、ノルコラン酸、アビエチン酸、アガテンジカルボン酸が挙げられる。上記現像液に対する溶解促進性化合物の組成物中の添加量としては、組成物全重量（固形分）に対して30重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以下である。本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらにハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0052】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は、基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0053】露光による酸発生率を向上させるため、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、P

-P' テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1, 2-ナフトキノ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は、前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0054】本発明の感光性組成物は塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、下記界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, (新秋田化成(株)製)、フロラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、サーフロンス-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0055】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常2重量部以下、好ましくは1重量部以下の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で、あるいは複数の組み合わせで添加することもできる。本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに可塑剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤、消泡剤、等を含有することができる。

【0056】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μ m~0.2 μ m程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。ここで使用される溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチルであり、

【0057】また、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で、また複数の混合で用いられる。



溶媒の選択は、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。さらに、本発明の感光性組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0058】上記した種々の条件を満たして調製された感光性組成物をスピナー、コーター等による適当な塗布手段により、基板上に塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像をすることにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。

【0059】また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などが挙げられる。基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1μm～10μmの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1μm～1.5μm厚が推奨される。

【0060】基板上に塗布されたレジスト膜は、約60～160℃の温度で約30～300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0061】プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては、市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。露光後のベーク処理は、酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、または酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後のベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～160℃、好ましくは約90～150℃である。

【0062】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0063】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

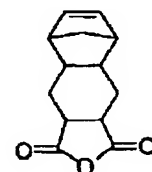
【0064】

【実施例】以下、本発明を、合成例を含めた実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

合成例1 モノマーaの合成: 4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物とジシクロペンタジエンを通常のDiels-Alder反応(H.L.Holmes 著"Organic Reactions" 第4巻, p60～173(1948年) John Wiley and Sons社発行、参照)によって、処理して下記構造の5, 8-メタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物を合成した。

【0065】

【化6】



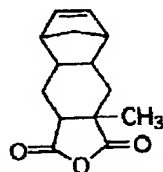
(モノマーaの構造)

【0066】合成例2 モノマーbの合成: 4-メチル-4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸無水物とジシクロペンタジエンを合成例1と同様に反応させて、下記構造の5, 8-メタノー1-メチル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物を合成した。



【0067】

【化7】

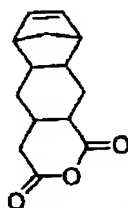


(モノマーbの構造)

【0068】合成例3 モノマーcの合成: (4-カルボキシ-5-シクロヘキセニル) 酢酸無水物とジシクロペンタジエンを合成例1と同様に反応させて、下記構造の2-オキサ-1, 3-ジオキソ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセンを合成した。

【0069】

【化8】

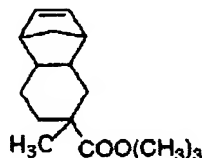


(モノマーcの構造)

【0070】合成例4 モノマーdの合成: シクロペンタジエンと4-メチル-4-(t-ブトキシカルボニル)-シクロヘキセンを合成例1と同様に反応させて、下記構造のモノマーdを合成した。

【0071】

【化9】

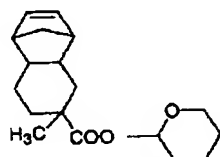


(モノマーdの構造)

【0072】合成例5 モノマーeの合成: シクロペンタジエンと4-メチル-4-(テトラヒドロピラニルカルボニル)-シクロヘキセンを合成例1と同様に反応させて、下記構造のモノマーeを合成した。

【0073】

【化10】



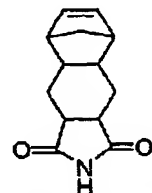
(モノマーeの構造)

【0074】合成例6 モノマーfの合成
N-ヒドロキシ-5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカ

ルボキシイミドとジシクロペンタジエンを通常のDiels-Alder 反応(John D. Roberts編; Organic Syntheses第41巻, p93~95(1961年) John Wiley and Sons社発行、参照)によって処理して、下記構造のモノマーfを合成した。

【0075】

【化11】



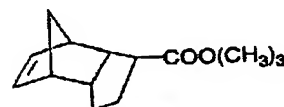
(モノマーfの構造)

【0076】合成例7 モノマーgの合成

Cristol らの方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 655(1959))に従い、ジシクロペンタジエンと2-カルボトキシシクロペンテンをDiels-Alder 反応によって処理して、下記構造の1, 2-ジヒドロ-endo-ジシクロペンタジエン(モノマーg)を合成した。

【0077】

【化12】

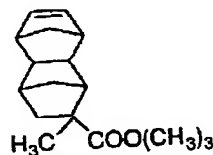


(モノマーgの構造)

【0078】合成例8 共重合性モノマーhの合成
ジシクロペンタジエンとメタクリル酸t-ブチルを合成例1と同様に反応させて、下記構造の8-メチル-8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1.2,5.1',10']-3-ドデセンを合成した。

【0079】

【化13】



(共重合性モノマーhの構造)

【0080】合成例9 酸分解性低分子化合物aの合成

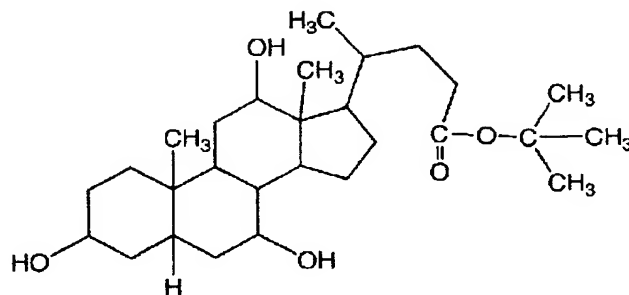
コール酸112.7g(0.3モル)とチオニルクロライド120mlの混合物を1時間還流処理した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム-t-ブシトキシド40g(0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流処理した後、冷却し、次いで水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水洗、除水後、減圧乾燥した。この精製物をn-ヘキサンで再結晶して、下



記式のコール酸- α -ブチルを70%の収率で得た。

【化14】

【0081】



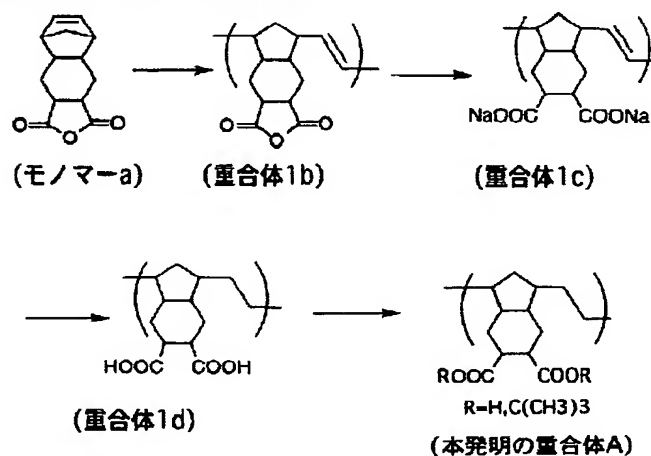
【0082】合成例 10 (本発明の重合体Aの合成)
窒素置換した1L容量のオートクレーブに、上記合成例1で合成したモノマーaを150g、1,2-ジクロロエタン600ml、100ml当たり0.02モルの六塩化タングステンと0.06モルのアセトアルデヒドジエチルアセタールを含有する1,2-ジクロロエタン溶液23.3ml (六塩化タングステン4.6ミリモル)を仕込んだ後、この反応系を60℃に加熱した。この反応系に、さらにジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液 (濃度0.1モル/l) 27.9ml (溶液中、ジエチルアルミニウムクロライド27.6ミリモル)を加え、攪拌しながら温度を60℃に保持して2時間加熱処理して重合を行ない、室温でさらに18時間重合を継続した。

【0083】上記重合反応で得た重合体を濾別し、1Lの1,2-ジクロロエタンで洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥し、134gの重合体1b (下記式)を得た。この重合体1bの82gを1Lのフラスコに入れ、40gの水酸化ナトリウムを含む800gの蒸留水を加え、室温で攪拌下、およそ4時間反応を行った。反応終了後、反応系より減圧下で水を留去した後、生成物を減

圧下60℃で乾燥して、水酸化ナトリウム処理物重合体1c (下記式)を得た。この重合体1c 11.3gを300mlのフラスコに入れ、約100mlの蒸留水を加え、攪拌しながら1規定の塩酸120mlを加えた。30℃で48時間攪拌処理した後、生成した重合体を濾別し、蒸留水でよく洗浄し、減圧下、50℃で24時間乾燥して塩酸変成物重合体1d (下記式)を得た。上記で得た塩酸変成物重合体1dとチオニルクロライド36mlの混合物を2時間還流処理した後、過剰のチオニルクロライドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン50mlに溶かし、これにカリウム- α -ブシトキシド12gを徐々に加え、6時間還流処理した後、冷却し、次いで水中に注いだ。生成した固体を濾別し、水洗後、減圧下で乾燥した。得られた精製物をn-ヘキサンで再結晶し、カルボキシル基の89%を $\text{COO}(\text{CH}_3)_3$ 基に修飾して重合体A (下記式)を得た。この重合体Aのゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は13200であり、分散度は3.9であった。

【0084】

【化15】



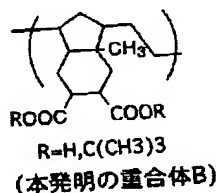
【0085】合成例 11 (本発明の重合体Bの合成)
合成例10のモノマーaをモノマーbに変え、他は合成例10と同様にして合成し、本発明の重合体B (下記式;カルボキシル基の91%が $\text{COO}(\text{CH}_3)_3$ 基に置換)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィに

よる重量平均分子量は9600であり、分散度は3.3であった。

【0086】

【化16】

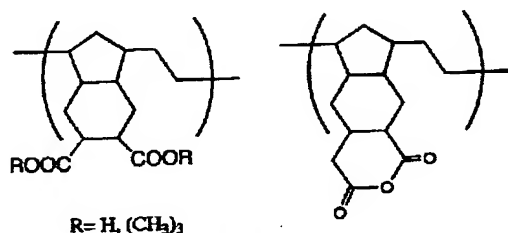




【0087】合成例 12 (本発明の重合体Cの合成)
合成例10のモノマーa 70重量部と、合成例3で得たモノマーc 30重量部とを仕込み、他は合成例10と同様にして合成し本発明の重合体C (下記式; カルボキシル基の90%がCOO(CH₃)₃基に置換)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は8200であり、分散度は3.3であった。

【0088】

【化17】



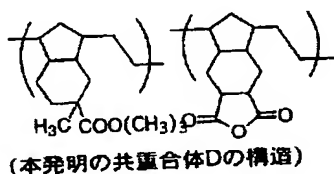
(本発明の重合体C)

【0089】合成例 13 (本発明の共重合体Dの合成)

合成例4で得たモノマーdを85重量部と合成例1で得たモノマーaを15重量部とを、分子量調節剤として1-ヘキセンを用いて、六塩化タングステン-pアルデヒドトリイソブチルアルミニウムからなる触媒により、1,2-ジクロロエタン中で6時間反応させた。反応終了後、得られた共重合体50重量部をTHF1000重量部に溶解し、Pd/Cの水添触媒1重量部を用いて水素化を行い、触媒を濾別した後、反応液をメタノールに注入し共重合体を析出させた。減圧下、60℃で乾燥し、本発明の共重合体D (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は6200で、分散度は2.7であった。

【0090】

【化18】



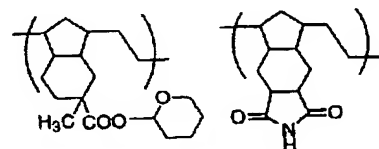
【0091】合成例 14 (本発明の共重合体Eの合成)

合成例13のモノマーdをモノマーeに変え、モノマー

aをモノマーfに変えた他は合成例13と同様にして合成し、本発明の共重合体E (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は8800であり、分散度は3.3であった。

【0092】

【化19】

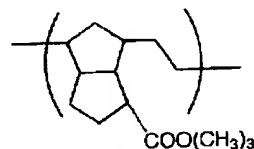


(本発明の重合体Eの構造)

【0093】合成例 15 (本発明の重合体Fの合成)
文献(小林ら; 工業化学雑誌, 70巻, 3号(1967))に記載の開環重合法に従って、窒素置換したドライボックス中で、所定量のWC16を重合試験管内に取り、これに1mlのトルエンを加え、10倍量に薄めたAlEt3のトルエン溶液10mlを加え、0℃で10分間熟成した。前記合成例7で合成したモノマーgを3mol/lのトルエン溶液として触媒系に加えて封管した後、0℃で1時間重合した。重合後、内容物をフェニルβ-ナフチルアミンを少量加えたメタノール溶液に移し、ポリマーを沈殿させ、さらにメタノールで数回洗浄後乾燥した。その後、合成例14と同様に、水素化を行い本発明の重合体F (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は3600であり、分散度は2.5であった。

【0094】

【化20】



(本発明の重合体Fの構造)

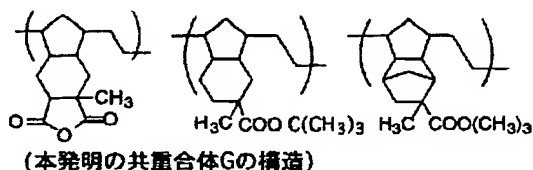
【0095】合成例 16 (本発明の共重合体Gの合成)

前記合成例2で合成したモノマーbを30重量部、前記合成例4で合成したモノマーdを40重量部、前記合成例8で合成したモノマーhを30重量部の割合として、合成例13と同様に処理して重合して、本発明の共重合体G (下記式)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる重量平均分子量は7700であり、分散度は3.0であった。

【0096】

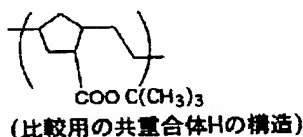
【化21】





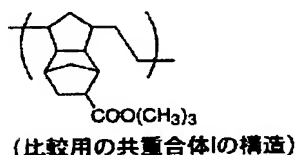
【0097】合成例 17 (比較用の重合体Hの合成)
特開平9-244247号、第4例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体H (下記式) をEP0789 278 号記載の方法に従って合成した。

【0098】
【化22】



【0099】合成例 18 (比較用の重合体Iの合成)
特開平9-244247号、第1例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体I (下記式) をEP0789 278 号記載の方法に従って合成した。

【0100】
【化23】



【0101】実施例1-7-A (光学濃度の測定)

合成例10~16で得られた重合体A~G、合成例9で得られた酸分解性低分子化合物a、オニウム塩及び溶剤を表1に示す割合で混合し溶解した。これに、トリエチルアミンを固形分中0.1%、フッ素系界面活性剤F177P (大日本インキ(株)製)を固形分中100ppm添加し、溶解して、感光性組成物を調製した。これを、0.1μmのテフロンフィルターで濾過して得た濾液を、スピンコーターを用いて石英基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1.00μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜のArFエキシマレーザー光(193nm)に対する光学吸収を紫外線分光光度計にて測定した。結果は表2に示すとおりで、いずれのレジストも193nmの光学濃度は0.5以下であり、本発明の樹脂を用いたレジストの光学濃度測定値は比較例1のポリ(ヒドロキシシチレン)による値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判った。

【0102】
【表1】

表-1 ポジ型フォトレジスト組成物の処方

	本発明の樹脂 (重合体g)		酸分解性 低分子化合物(g)		光酸発生剤	溶剤(g)
実施例1	A	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.2
実施例2	B	1.0	---		PAG-1,0.03g	S-1, 4.4
実施例3	C	1.0	---		PAG-2,0.03g	S-1, 4.1
実施例4	D	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.3
実施例5	E	1.0	---		PAG-2,0.05g	S-1, 4.3
実施例6	F	1.0	---		PAG-1,0.05g	S-1, 4.3
実施例7	G	1.0	a	0.05	PAG-2,0.05g	S-1, 4.3

PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

PAG-2:ジフェニルヨードニウムトリフレート

S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0103】

【表2】



表-2 光学濃度測定結果

	193nmの光学濃度(/ μm)
実施例1	0.39
実施例2	0.39
実施例3	0.40
実施例4	0.41
実施例5	0.42
実施例6	0.45
実施例7	0.35
比較例1	1.5以上

【0104】実施例1-7-B（耐ドライエッチング性の測定）

表1における実施例1-7の本発明の感光性組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより濾過した。得られたそれぞれの濾液をスピンコーターを用いてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥して、0.7 μm のレジスト膜を形成させた。得られたそれぞれの膜をULVAC 製リアクティブ

イオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、 CF_4/O_2 (8/2)のガスに対するエッチング速度を測定した。この結果を表3に示す。本発明の樹脂を用いたレジストのエッチング速度は、後記する比較例2のポリ（メチルメタクリレート）のものの値より十分小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが明らかになった。

【0105】

【表3】

表-3 耐ドライエッチング速度測定結果

	エッチング速度($\text{\AA}/\text{min.}$)
実施例1	790
実施例2	770
実施例3	780
実施例4	790
実施例5	770
実施例6	730
実施例7	700
比較例2	1250
比較例3	820
比較例4	740

【0106】実施例8（画像評価）

表1における実施例1-7の本発明の感光性組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより濾過した。得られたそれぞれの濾液をスピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.5 μm のレジスト膜をそれぞれ形成させた。上記それぞれのレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した後、更に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。

【0107】ここで得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、感度、プロファイル、限界解像力、密着性を調べた。結果を表4に示す。感度は0.30 μm のマスクパターンを再現する露光量で表した。限界解像力は0.30 μm のマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。密着性は、0.20 μm のドットパターン30ヶの密着性につき調べ、パターンの剥がれの数を調べた。結果を表4にまとめる。表4から明らかなように、本発明の重合体を用いたレジストは、感度、解像力に優れ、いづれも矩形なプロファイルが形成されていた。またパターンの剥がれが一つもみられず密着性も問題なかった。

【0108】

【表4】

表-4 本発明の樹脂を使用したレジストの画像性能

	感度(mJ/cm ²)	限界解像力(μm)	密着性 (パターン剥がれの数)
実施例1	29	0.26	0
実施例2	33	0.26	0
実施例3	22	0.26	0
実施例4	26	0.25	0
実施例5	21	0.25	0
実施例6	26	0.25	0
実施例7	36	0.22	0
比較例3	78	0.27	2
比較例4	47	0.27	5

【0109】比較例1

実施例1の重合体Aをポリ(ヒドロキシスチレン)分子量8000に置き換えた他は、実施例1と同様にしてレジスト膜を形成した。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、表2に示すように、193nmの光学濃度は1.50以上であった。

比較例2

実施例1の重合体Aをポリ(メチルメタクリレート)分子量12000に置き換えた他は、実施例2と同様にしてレジスト膜を形成し、エッチング速度を測定した。結果は表3にまとめるように1250Å/min.であった。

【0110】比較例3

合成例17で得られた重合体Hを用い、実施例1と同様にしてレジストを調製し、性能を調べた。表4に示すように、本発明の樹脂を含有する実施例1～7と比較して、レジストの感度、解像力、密着性が劣っていた。

比較例4

合成例18で得られた重合体Iを用い実施例1と同様にしてレジストを調製し、性能を調べた。表4に示すように本発明の樹脂を含有する実施例1～7と比較して、レジストの感度、解像力、密着性が劣っていた。

【0111】

【発明の効果】以上において示したことから明らかな様に、本発明の樹脂を用いたポジ型感光性組成物は、特に220nm以下の遠紫外光に対し高い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性が良好である。特にArFエキシマレーザー光を露光光源とする場合、高感度、高解像力、且つ良好なパターンプロファイルを示し、基板との密着性にも優れる。このため半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能であり、この種の分野における技術に貢献するところ極めて大である。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G61/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G61/06-61/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-327144, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), column 1, lines 2 to 25 (Family: none)	1-25
A	JP, 11-171982, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), column 1, lines 2 to 20 (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2001 (09.07.01)Date of mailing of the international search report
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

